



■ TEKNIIKAN ALA

# METSÄTEOLLISUUDEN JÄTEVESIEN ENERGIA- TEHOKAS ESIKÄSITTELY

LOPPURAPORTTI

TOIMITTANEET: Eero Antikainen, Jukka Huttunen, Maarit Janhunen ja Jouko Vepsäläinen



# METSÄTEOLLISUUDEN JÄTEVESIEN ENERGIATEHOKAS ESIKÄSITTELY

## Loppuraportti

Savonia-ammattikorkeakoulu oy

Eero Antikainen  
Jukka Huttunen  
Maarit Janhunen

Itä-Suomen yliopisto

Jouko Vepsäläinen

Savonia-ammattikorkeakoulu Oy  
PL 6  
70201 KUOPIO  
julkaisut@savonia.fi

Copyright © 2018 tekijät ja Savonia-ammattikorkeakoulu Oy

1. painos

Tämän teoksen kopioiminen on tekijänoikeuslain (404/61) ja tekijänoikeusasetuksen (574/95) mukaisesti kielletty lukuun ottamatta Suomen valtion ja Kopiosto ry:n tekemässä sopimuksessa tarkemmin määritellyä osittaista kopiointia opetustarkoituksiin. Teoksen muunlainen kopiointi tai tallentaminen digitaaliseen muotoon on ehdottomasti kielletty. Teoksen tai sen osan digitaalinen kopioiminen tai muuntelu on ehdottomasti kielletty.

ISBN: 978-952-203-251-5 (PDF)  
ISSN: 2343-5496  
Savonia-ammattikorkeakoulun julkaisusarja 2/2018

Kustantaja: Savonia-ammattikorkeakoulu  
Taitto: Tapio Aalto

# Sisällys

<b>1. Johdanto .....</b>	<b>5</b>
1.1. Hankkeen tausta .....	5
1.2. Metsäteollisuuden jätevesien käsittelyn nykytilanne .....	9
1.3. Metsäteollisuuden jätevesien tyypillisimmät ominaisuudet .....	12
1.4. Hankkeen toteutus .....	13
<b>2. Täytekappalekolonnireaktori teknologia metsäteollisuuden jätevesien käsittelyssä .....</b>	<b>14</b>
2.1. UASB-reaktorin hyviä ja huonoja ominaisuuksia .....	15
2.2. UASB-teknologiaan soveltuvat jätevedet .....	18
2.3. Ympäristö eli bakteerisiirros .....	18
2.4. Granulaatio täytekappaleiden pintaan .....	19
2.5. Mikrobin kasvu- ja ravintesuhteet sekä hivenaineet .....	22
2.6. Metallit ja ravinteet .....	24
<b>3. Savon Sellun tehtaan jäteveden biometaanin tuottopotentialin selvitys .....</b>	<b>27</b>
3.1. Lauhdeveden ominaisuudet .....	28
3.2. Laboratorion koeajo Savon Sellun lauhdevedellä .....	30
3.3. Koelaitteiston kuvaus ja toimintaperiaate .....	31
3.4. Savon Sellun laboratorion koeajon tulokset .....	33
3.5. Johtopäätökset Savon Sellun laboratorio koeajosta .....	37
3.6. Tehdaskohteen pilotointi Savon Sellulla .....	38
3.7. Koelaitteiston kuvaus ja toimintaperiaate .....	40
3.8. Savon Sellun tehdaspilotointi ja ympäristön asettamat haasteet .....	41
3.9. Savon Sellun pilotoinnin tulokset .....	42
3.10. Johtopäätökset Savon Sellun pilotoinnista .....	45
<b>4. Stora Enson tehtaan jätevesien biometaanin tuottopotentialin selvitys .....</b>	<b>48</b>
4.1. RCF –sameasuodos jäteveden ja kuorimon jäteveden ominaisuudet .....	49
4.2. Laboratorio koeajo Stora Enson vesillä .....	53
4.3. Koelaitteiston kuvaus ja toimintaperiaate .....	55
4.4. Stora Enson laboratorion koeajon tulokset .....	57
4.5. Johtopäätökset Stora Enson laboratorio koeajosta .....	68
4.6. Tehdaskohteen pilotointi Stora Enson tehtaalla .....	71
4.7. Koelaitteiston kuvaus ja toimintaperiaate .....	72



4.8. Stora Enson tehdaspilotoinnin toteutus .....	74
4.9. Stora Enson pilotoinnin tulokset .....	75
4.10. Johtopäätökset Stora Enson pilotoinnista .....	81
<b>5. Kannattavuus ja taselaskelmat .....</b>	<b>85</b>
5.1. Laskennan tausta .....	85
5.2. Laskennan lähtökohdat .....	85
5.3. Laskenta vaihe vaiheelta .....	86
5.4. Laskennan virheet .....	88
<b>6. Yhteenveto hankkeen tuloksista .....</b>	<b>90</b>
<b>7. Lähdeluettelo .....</b>	<b>93</b>
<b>Liite 1.</b> COD-pitoisuudet (viikko keskiarvo) ja reduktiot Stora Enson tehdaspilotoinnin ajalta .....	95
<b>Liite 2.</b> TOC pitoisuudet (viikko keskiarvo) ja reduktiot Stora Enson tehdaspilotoinnin ajalta .....	96
<b>Liite 3.</b> Kokonaisfosfori ja ammoniumtyppi tulokset Stora Enson tehdaspilotoinnin ajalta koeviikosta 4 eteenpäin .....	97

# 1. Johdanto

METVI-hankkeen (EURA 2014/2028/09 02 01 01/2015PSL) tavoitteena on tehostaa ja tiivistää sellu- ja paperitehtaiden jätevesien käsittelyprosessia siten, että jäteveden sisältämää orgaanista kuormitusta saadaan vähennettyä entistä kustannustehokkaammin samalla parantaen prosessin energiahyötysuhdetta merkittävästi. Jätevesiprosessin toimintaa tehostetaan kehittämällä prosessiin tulevan veden esikäsittelyä soveltaen siihen anaerobista jätevesiprosessia (UASB-teknologia: Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor) orgaanisen kuormituksen vähentämiseksi. Samanaikaisesti laitteistolla saadaan tuotettua lisäksi biometania jäteveden sisältämien orgaanisten yhdisteiden hajotessa anaerobisissa olosuhteissa mikrobiologisesti. Orgaanisen kuormituksen leikkaaminen UASB-teknologian avulla vähentää myös lähtökohteisesti jätevesiprosessista muodostuvan lietteen syntymääriä vähentäen samalla myös lietteen jälkikäsittelyn tarvetta. UASB-teknologian avulla voidaan lisäksi metsäteollisuuden jätevesien sisältämä sulfaatti pelkistää sulfidiksi. Rikkiä käytetään paljon metsäteollisuudessa massan valmistuksessa.

## 1.1. Hankkeen tausta

Metli-hankkeessa (Palveluliiketoimintaa metsäteollisuuden lietteistä, Tekes/EAKR: Dnro 916/31/2012) tutkittiin 1.8.2012 - 30.6.2014 välisenä aikana mahdollisuuksia tuottaa biokaasua (anaerobinen märkäprosessi) ja biohiiltä (HTC-prosessi: Hydro Thermal Carbonication) metsäteollisuuden lietteistä. Hankkeessa tutkittiin jäteveden puhdistuksen yhteydessä syntyviä bio- ja primaarilietteitä, sekä flotaation jälkeistä kemiallista lietettä. Lisäksi tutkimuksen kohteena oli edellä mainittujen jakeiden seos, eli sekaliete, sekä siitä ruuvipuristimella tai suotonauhapuristimella kuivaksi puristettu jae. Näistä potentiaalisimmaksi jakeeksi biokaasun tuotannon kannalta osoittautui sekaliete yhdistettynä kuivaksi puristettuun jakeeseen, sekä biohiilen tuotannon osalta kuivaksi puristettu sekaliete (Metli-hanke, 2014)

Metli-hankkeen koeajoissa havaittiin metsäteollisuuden substraattien soveltuvan biokaasun märkäprosessiin tietyillä raamiehdoilla, jolloin metaanintuottopotentiaali vastaa yhdyskuntajäteveden tuottavuutta tai jopa vähän enemmänkin. Lietteiden operointi pitkäjänteisesti kertoi niiden ominaisuuksien vaihtelevuudesta ja mahdollisista inhiboi-

vista aineista. Biokaasuprosessin stabiilin toimimisen raamiehtoina voitiin todeta lietteiden ominaisuuksista muun muassa korkea hiilipitoisuus, puutos hivenaineista (Mg, Cu, Co ja B) ja ravinteista (K ja P). Lisäksi lietteet omasivat alhaisen puskurikapasiteetin ja olivat hyvin happamia. Ilman hivenaineiden ja ravinteiden tasapainottamista, prosessin rasvahappojen pitoisuus kohoaa ja pH tippuu arvon 5 alapuolelle, jolloin metaanintuottajabakteerit eivät pysty enää toimimaan (Metli-hanke, 2014).

Metsäteollisuuden lietteet sisälsivät runsaasti vettä ja olivat suspendoituvia. Lietteet olivat visuaalisesti havainnoiden kuitumaisia ja eivät täten sekoitu kunnolla. Kaikki syötetty massa ei myöskään hajonnut prosessissa. Tällaiset biomassan ominaisuudet automaattisesti heikentävät metaanintuottopotentiaalia. Lietteiden sekoittumisominaisuuksia olisi syytä tutkia tarkemmin esimerkiksi kemiallis-fysikaalisin menetelmin ennen laiteinvestointeja jätevedenpuhdistamoiden yhteyteen. Panoskokein potentiaalisesti syötteenä todettu sekaliete sisältää biokaasun märkäprosessiin liikaa vettä ja vastaavasti kuivajae on märkäprosessiin liian kuivaa. Näiden jakeiden yhdistämisellä voidaan prosessi saada toimivaksi, mutta mahdollista esikäsitteilyä sekoituksen tehostamiseksi tulisi myös harkita (Metli-hanke, 2014).

Biometaanintuotanto metsäteollisuuden jätevesilietteistä osoittautui houkuttelevaksi vaihtoehdoksi metsäteollisuuden jätevesilietteiden käsittelyn energiataseen ja KHK päästöjen vähentämisen suhteen. Energiatasetarkastelussa arvioitiin biometaanintuotantolaitokseen kulluttaman yhden sähköenergiayksikön tuottavan neljästä viiteen energiayksikköä biometaanina. Tulevaisuudessa biologisen lietteen tuotannon lisääntyessä lisääntyvät myös todennäköisesti ongelmat lietteen mekaanisessa vedenpoistossa ja poltossa, mikä ennen vuotta 2016 tarkoitti lietteen sijoittamista kaatopaikalle. Mikäli kuitenkin paljon biologista lietettä sisältävä jae biokaasutettaisiin kaatopaikkasijoituksen sijaan, olisi sillä myös KHK päästövähennysten kannalta positiivinen merkitys. Uudentyyppisen biokaasulaitoksen syötteen esikäsitteilyyn ja käsittelyjäännöksen mekaaniseen kuivaukseen sekä lannoitearvon lisäämiseen olisi kuitenkin syytä tehdä jatkotutkimusta (Metli-hanke, 2014).

Biokaasulaitoksen käsittelyjäännösjakeita voitaisiin hyödyntää myös peltolannoitteina metsälannoitteiden lisäksi, mikäli raskasmetallien pitoisuudet saataisiin madallettua sekä hiven- ja ravinneaineilla saatai-

siin ko. pitoisuudet lannoitevalmiste asetuksen edellyttämälle tasolle. Mikäli ainakin kadmiumin ja sinkin pitoisuudet saataisiin alemmalle tasolle, voisivat tarkastelun kohteena olleet sekalietteet soveltua myös peltolannoitekäyttöön. Jotta käsittelyjäännösjakeiden lannoitekäyttö olisi energiataloudellisesti järkevää, tulisi pääravinnepitoisuus jäännöksissä olla korkeampi (Metli-hanke, 2014).

Jatkotutkimustarpeeksi nousee näiden tulosten nojalta sakeutettujen sekalietteiden käsitteleminen pitkän viipymän biokaasuprosessissa teknistaloudellisesti kannattavasti. Oman haasteensa asettaa prosessin stabilointi, sillä sakeutettujen sekalietteiden ominaisuudet vaihtelevat voimakkaasti. Yksi merkittävimmistä esteistä sekalietteen käsittelyssä on ollut se, että tavanomaisen pitkän viipymän biokaasuprosessin on havaittu vaativan pitkiä viipymäaikoja orgaanisen aineksen hajottamiseksi, mikä on tarkoittanut myös huomattavia investointikustannuksia. Yksi potentiaalinen ratkaisu orgaanisen aineksen hajoamisen nopeuttamiseksi voisi olla syötteen esikäsitteleminen fysikaalisesti ja kemiallisesti siten, että syötteen viipymäaikoja ja näin ollen reaktoreiden tilavuuksia ja investointikustannuksia voitaisiin madaltaa. Tavanomaista suurempi orgaanisen aineksen hajoaminen tarkoittaisi myös suurempia biometaanintuotantomääriä syötettyä lietemassayksikköä kohden. Olisi otettava myös huomioon, että sekalietteiden kuiva-aineet sisältävät usein myös muita täyteaineita, jotka eivät varsinaisesti ota osaa itse prosessiin, vaan kulkevat sen mukana. Näin ollen tärkeäksi seikaksi nousee lietteen käsittelyn kannalta eri erotteluprosessien kehittäminen, joiden avulla voitaisiin saada vain metaania tuottavat jakeet varsinaiseen biokaasuprosessiin. Lisäksi olisi varmistettava ja selvitettävä, miten vedenpoistoprosessit soveltuvat uudentyyppisen biokaasulaitoksen käsittelyjäännökselle. Edellä mainittujen prosessien kehittäminen auttaisi myös vähentämään KHK kuormitusta. (Metli-hanke, 2014).

Vaikutukset olemassa olevaan jätevesijärjestelmään tulisi selvittää tapauksessa, jossa uudentyyppinen biometaanintuotantolaitos käsittelee sakeutettua sekalietettä. Mikäli laitoksen käsittelyjäännöksen nestejake palautettaisiin takaisin jätevedenpuhdistamolle, tulisi nestejakeen vaikutukset puhdistamon toimintaan selvittää. Toisaalta myös jätevedenpuhdistusprosessin toiminnassa tulisi ottaa huomioon biokaasuprosessissa toivotut syötteen ominaisuudet (Metli-hanke, 2014).

Biokaasun ja biohiilen tuottaminen jäteveden puhdistuksen yhteydessä syntyvistä lietejakeista on nykyteknologioilla kuitenkin vielä taloudellisesti haastavaa ja edellyttää ko. prosessien tuottavuuden merkittävää tehostamista ennen niiden teollista hyödyntämistä. Lisäksi metsäteollisuuden lietejakeet osoittautuivat tutkimuksen aikana ravinteiden osalta yksipuolisiksi syötteiksi mikrobiologiseen prosessiin edellyttäen toimiakseen ennalta määritetyn ravinnelisän käyttöä. Biokaasuteknologian hyödyntäminen laajemmassa mittakaavassa metsäteollisuudessa edellyttäisikin lisätutkimusta toisaalta biokaasun tuoton lisäämisen osalta sekä toisaalta prosessin hallittavuuden edelleen kehittämiseksi (Metli-hanke, 2014).

Edellä mainituista lietteiden käsittelyn haasteista johtuen Metli-projektin aikana nousi esille mahdollisuus vaikuttaa lietteiden syntymääriin ennaltaehkäisevästi. Tämä olisi mahdollista toteuttaa käsittelemällä osa jäteveden sisältämistä orgaanisista yhdisteistä jo jätevesiprosessin alkupäässä erillisen esikäsittely-yksikön avulla. Tällä käsittelyvaihtoehdolla minimoitaisiin tarve käsitellä lietteitä sellaisenaan esikäsittelyn vähentäessä lietteiden syntymääriä jo lähtökohtaisesti. Esikäsittelyn avulla merkittävä osa orgaanisesta kuormituksesta saadaan leikattua jo ns. UASB-reaktorissa (Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor) ennen jäteveden johtamista varsinaiselle jätevedenpuhdistamolle. UASB-teknologia mahdollistaa samanaikaisesti myös biokaasun tuottamisen jäteveden sisältämistä orgaanisista yhdisteistä parantaen merkittävästi jäteveden käsittelyn energiatehokkuutta.

Jatkotoimenpiteiden osalta aikaisempien tutkimustulosten valossa nousikin selkeästi esiin tarve kehittää jäteveden anaerobista esikäsittelyä siten, että mahdollisimman iso osa jäteveden sisältämästä orgaanisesta kuormituksesta saataisiin leikattua jo erillisellä esikäsittely-yksiköllä (UASB-reaktori) ennen jäteveden johtamista varsinaiselle jäteveden puhdistamolle samalla tuottaen biokaasua käsiteltävästä jätevedestä. Tämä vähentäisi varsinaisen jäteveden puhdistamon energiankulutusta ja kemikaalien tarvetta sekä mahdollistaisi bioenergian tuottamisen jätevedestä. Nämä muutokset kehittäisivät merkittävästi sellu- ja paperiteollisuuden jäteveden käsittelyn kustannustehokkuutta sekä ilmastovaikutuksia puhdistusprosessin energiatehokkuuden kehittyessä samalla merkittävästi.

UASB-teknologian kehittäminen ja pilotointi teollisuusympäristössä mahdollistaa prosessin teknisten spesifikaatioiden sekä ajopara-

metrien todentamisen ja optimoinnin käytännön olosuhteissa luoden edellytykset konkreettisen kustannus-hyöty – analyysin toteutukselle teknologian soveltuvuuden arvioimiseksi laajamittaiseen käyttöön sellu- ja paperiteollisuuteen. Käytännön koetulosten pohjalta voidaan laatia suositukset teknologian jalkauttamiseksi sellu- ja paperiteollisuuteen sekä esitellään teknologian tuomia mahdollisuuksia potentiaalisille investoijille ja teknologiantoimittajille Itä-Suomen alueella.

## 1.2. Metsäteollisuuden jätevesien käsittelyn nykytilanne

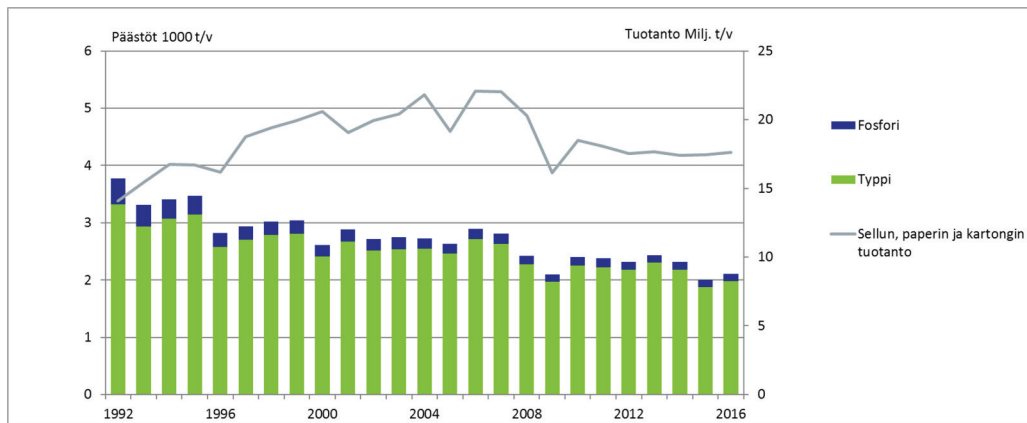
Metsäteollisuus on yksi suurimmista teollisuuden aloista Suomessa. Vuonna 2015 Metsäteollisuuden osuus Suomen tehdasteollisuudesta oli noin 19 %. Suurin osa Suomen metsäteollisuuden tuotannosta menee vientiin ulkomaille. Metsäteollisuuden viennistä 68 % kohdistuu Eurooppaan ja 17 % Aasiaan. Suurin yksittäinen vientimaa on Saksa, jonka viennin osuus on 16,1 %. Taulukossa 1 on esitetty Suomen metsäteollisuuden tuotantomääriä ja viennin osuuksia tuotannosta (Metsäteollisuus.fi).

**Taulukko 1.** Suomen metsäteollisuuden tuotantomäärät vuonna 2015 (Metsäteollisuus.fi).

Tuoteryhmä	Tuotanto 1 000 t/m <sup>3</sup>	Vienti 1 000 t/m <sup>3</sup>	Viennin osuus tuotannosta, %
Paperi, t	7 250	6 850	95 %
Kartonki, t	3 050	3 000	99 %
Sellu, t	7 150	2 900	41 %
Havusahatavara, m <sup>3</sup>	10 600	7 900	75 %
Vaneri, m <sup>3</sup>	1 150	1 000	85 %

Metsäteollisuudessa käytetään paljon kemikaaleja, noin yli miljardin euron arvosta, mutta Suomessa siirrytään jatkuvasti ympäristölle harmittomimpiin kemikaaleihin. Näistä kemikaaleista noin 75 % on vaarattomia luonnosta peräisin olevia aineita. Metsäteollisuudesta syntyy myös useita tuhansia tonneja päästöjä vesistöihin ja ilmaan. Vaikka tuotannon määrä on pysynyt viime vuosina samana, on metsäteollisuuden päästöjä ympäristöön vähennetty jatkuvasti. Vaikka päästöt ympäristöön ovat vähentyneet, niitä syntyy edelleen suuria määriä ja uusia teknologioita niiden hyödyntämiseen kehitetään jatkuvasti. Seuraavassa kuvassa on esitetty Suomen massa- ja paperiteollisuuden ravinnepäästöt vesistöihin aina 90-luvulta vuoteen 2016 saakka. Kuvasta

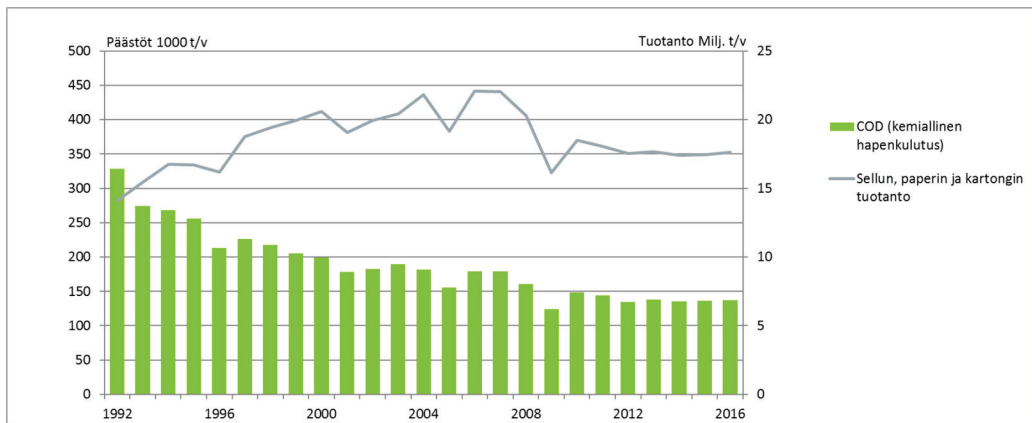
nähdään, että vaikka tuotanto on kasvanut koko ajan tasaisesti, ovat päästöt vastaavasti pienentyneet (Metsäteollisuus.fi).



**Kuva 1.** Suomen massa- ja paperiteollisuuden ravinnepäästöt vesistöihin 90-luvulta 2016 vuoteen saakka (Metsäteollisuus.fi).

Vuonna 2012 massa- ja paperiteollisuuden tuotantoon suhteutetut veden kohdistuvat päästöt laskivat ja vastaavat ilmaan kohdistuvat päästöt pysyivät samalla tasolla verrattuna edelliseen vuoteen. Päästöt ovat vähentyneet merkittävästi pitkällä aikavälillä. Esimerkiksi tuotantoon suhteutetut rikkipäästöt ilmaan ovat vähentyneet 95 prosenttia ja fosforipäästöt vesistöihin 77 prosenttia 1990-luvun alkuun verrattuna. Päästöt ovat pienentyneet myös lyhyellä aikavälillä, esimerkiksi fossiilisen hiilidioksidin päästöt vähenivät 15 prosenttia vuoden 2011 aikana. Monien tehtaiden kohdalta on siirrytty fossiilisista polttoaineista bioenergian käyttöön, mikä näkyi kyseisenä hiilidioksidi päästön vähenemänä (Metsäteollisuus.fi).

Suomen massa- ja paperiteollisuudessa muodostuu paljon jätevesiä, kymmeniä tuhansia kuutioita päivässä tehdas kohtaisesti. Suurin vesistöihin vaikuttava päästö tuotantotonnia kohden on COD:n eli kemiallisen hapenkulutuksen määrä (Metsäteollisuus.fi). Biokaasun tuotannossa syötteen COD-arvo vaikuttaa biokaasun mahdolliseen tuotantomäärään, sillä se kuvaa sitä osaa, joka voidaan prosessissa muuttaa biokaasuksi (Kylmänen, 2005). Kemiallisen hapenkulutuksen määrä jätevedessä oli noin 130 000 tonnia vuonna 2016 ja tätä päästöä voitaisiin vähentää lisäämällä biokaasuprosessilla toimiva esikäsittely ennen varsinaista jäteveden puhdistusta. Kuvasta 2. nähdään kuinka kemiallista hapenkulutusta on saatu vähennettyä viimeisen kahdenkymmenen vuoden aikana tuotannon (sellu, paperi ja kartonki) kasvaessa saman aikaisesti (Metsäteollisuus.fi).



**Kuva 2.** Suomen massa- ja paperiteollisuuden COD-päästöt (Metsäteollisuus.fi).

COD-päästöjä on vähennetty tehostamalla puhdistusprosesseja sekä kiinnittämällä erityistä huomiota häiriötilanteiden hallintaan sekä satunnaispäästöjen estämiseen. Lisäksi uudistettaessa käsittelyprosesseja, on COD-päästöjen alentaminen tärkeänä suunnittelun lähtökohtana. Sellun valkaisuissa syntyvien klooriyhdisteiden päästöt ovat vähentyneet puhdistamotoimenpiteiden ja uusien valkaisumenetelmien myötä. Vuonna 2012 sellun tuotannon kasvusta huolimatta AOX-päästöjä saatiin vähennettyä 15 % edelliseen vuoteen verrattuna. Metsäteollisuuden ravinnepäästöt vesistöihin ovat laskeneet selvästi 1990-luvun alusta alkaen puhdistamoinvestointien ansiosta. Ravinnepäästöjä vähennetään edelleen optimoimalla toimintaa ja välttämällä häiriötilanteita.

Metsäteollisuuden jätevesien puhdistuksessa käytetään Suomessa tällä hetkellä yleensä aktiivilietemenetelmää, josta muodostuu pääasiassa kahdenlaista lietettä, joita ovat esiselkeytyksessä syntyvä laskeutettu primaari- eli kuituliete ja biologisesta käsittelystä muodostuva sekundaari- eli bioliete. Bioliete on jäteveden ravintoaineiden aiheuttamaa biomassaa. Näiden kahden lisäksi jätevesien puhdistuksessa on kolmantena vaiheena niin sanottu tertiaarikäsittely eli kemiallinen käsittely, josta muodostuu kemiallista lietettä (Lohiniva, 2001).

Primaarilietettä muodostuu biologisen jäteveden puhdistuksessa, kun vettä raskaammat hiukkaset laskeutetaan esiselkeytyksessä altaan pohjalle. Se koostuu pääasiassa kuiduista ja kuoresta, jotka koostuvat edelleen selluloosasta, hemiselluloosasta, ligniinistä ja epäorgaanisesta osasta. Eri osien osuudet vaihtelevat valmistettavan tuotteen mukaan. Esimerkiksi tuhkapitoisuudet vaihtelevat sellutehtaan lietteiden 3 – 20 prosentista hienopaperitehtaiden 50 – 60 prosenttiin (Lohiniva, 2001).



Biolietettä muodostuu aktiivilietelaitoksen jälkiselkeytyksessä. Se koostuu pääasiassa mikrobimassasta ja kuolleesta soluaineksesta. Liette sisältää ligniiniä 30 – 70 prosenttia ja loppuosa on pääosin proteiineja, rasvoja ja hiilihydraatteja. Suurimmat erot primaari- ja biolietteiden välillä muodostuvat tuhkan ja kuitujen määrässä sekä hiilityppi-suhteessa. Metsäteollisuuden primaarilietteet sisältävät rikkiä tyypillisesti alle 0,5 prosenttia ja vastaavasti biolietteet 1,2 – 3,8 prosenttia (Metlihanke, 2014).

### 1.3. Metsäteollisuuden jätevesien tyypillisimmät ominaisuudet

Metsäteollisuuden jätevesien ominaisuudet riippuvat hyvin voimakkaasti tuotannon prosessista ja käsittelytavasta, joitakin johtopäätöksiä jätevesien ominaisuuksista voidaan kuitenkin tehdä. Paperia tai kartonkia ei voida valmistaa ilman vettä. Tehtailla vesi kiertää jopa 15 kertaa prosessissa ennen kuin käytetty vesi puhdistetaan tarkasti ja palautetaan takaisin vesistöön. Sellun ja paperin valmistuksen jätevedet sisältävät pieniä määriä happea kuluttavia orgaanisia yhdisteitä, rehevöitymistä aiheuttavia ravinteita ja orgaanisiin yhdisteisiin sitoutunutta klooria. Jäähdytysvesi kulkee omassa järjestelmässään puhtaanä eikä sitä sen vuoksi tarvitse puhdistaa (Metsäteollisuus.fi).

Seuraavassa taulukossa on esitetty metsäteollisuuden päästöt tuotettua tonnia kohden vuonna 1992 ja vuonna 2016 sekä näiden vuosien välillä tapahtuva muutos. Tuotantolukuina on käytetty paperin, kartongin ja markkinasellun yhteenlaskettua tuotantoa. Taulukosta havaitaan kaikkien päästöjen osalta tapahtuneen merkittävää muutosta. Eritoten orgaanisen aineen osuutta on pystytty pienentämään merkittävästi kyseisen neljännesvuosisadan aikana. Lisäksi syntyvän jäteveden määrää on vähennetty yli 50 % (Metsäteollisuus.fi).

**Taulukko 2.** Metsäteollisuuden päästöt tuotettua tonnia kohden vuonna 2016,<sup>1)</sup> Vertailu vuoteen 1990 (Metsäteollisuus.fi).

	1992 päästöt kg / tuotantotonna	2016 päästöt kg / tuotantotonna	Päästön muutos 2016/1992 %
COD, kemiallinen hapenkulutus	31	9,8	-69 %
BOD, biologinen hapenkulutus	5,7	0,6	-89 %
Kiintoaine	3,3	0,8	-77 %
P	0,04	0,01	-80 %
N	0,3	0,1	-55 %
AOX	1,1	0,1	-88 %
NO <sub>x</sub>	1,8	1,3	-29 %
SO <sub>2</sub>	2,0	0,3	-87 %
Hiukkaset	1,2	0,2	-86 %
Hajurikkiyhdisteet (TRS)	1,0	0,04	-96 %
CO <sub>2</sub> <sup>1)</sup>	478	178	-63 %
Kaatopaikkajätteet	89	5	-95 %
Jäteveden määrä milj. m <sup>3</sup>	70	30	-57 %

## 1.4. Hankkeen toteutus

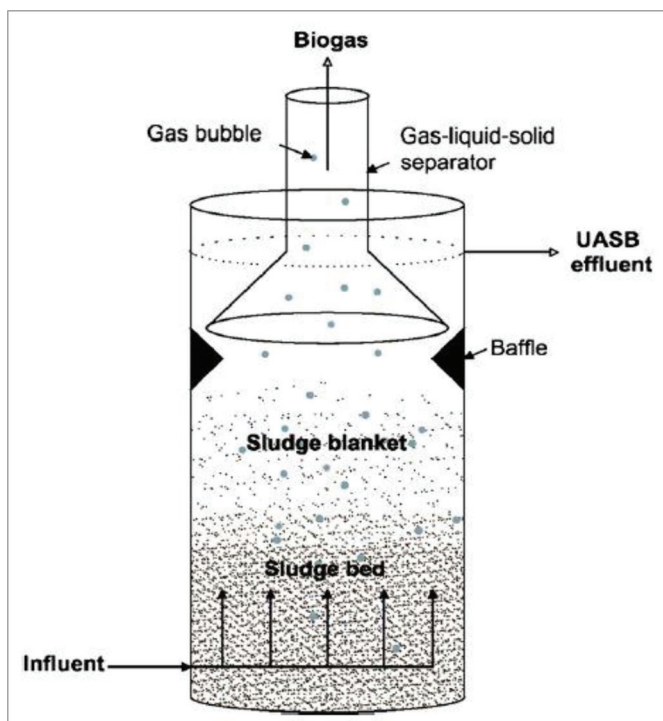
Savonia-ammattikorkeakoulu oy on vastannut hankkeen toteutuksesta, koordinoinnista, kokeellisesta tutkimuksesta ja teoreettisesta tarkastelusta. Tutkimuksen kohteena ovat olleet Powerfluten Savon Sellun tehdas Kuopion Sorsasalosta ja Stora Enson tehdas Varkaudesta. Tutkimuksissa käytettävät laboratoriomittakaavan laitteistot sekä pilot-laitteisto kentälle ovat valmistettu Savonian koehallissa tutkimusinsinööri Tero Kuhmosen toimesta. Savon Sellun tutkimuksessa on vastuullisena testausinsinöörinä toiminut Olli Torvinen ja Stora Enson selvityksessä testausinsinöörinä Antti Koskenlahti. Maarit Janhunen on vastannut hankkeen projektipäällikkönä kokeellisen tutkimustoiminnan suunnittelusta, hankkeen hallinnoinnista ja loppuraportoinnista. Taselaskelmat toteutetuista koeajoista on tehty yhteistyössä Savonia ammattikorkeakoulun Varkauden Energiatekniikan yksikön kanssa. Laskelmien toteutuksesta on vastannut lehtori Jukka Huttunen. Tutkimus- ja kehityspäällikkö Eero Antikainen on toiminut Savonian puolelta ohjausryhmänjäsenenä.

Itä-Suomen yliopiston kemian professori Jouko Vepsäläinen on toiminut hankkeessa asiantuntijana, osallistuen ohjausryhmätyöskentelyyn ja projektityöskentelyyn. Lisäksi yliopiston laboratoriossa on toteutettu osa analytiikasta (metallianalytiikka ja orgaaniset yhdisteet).

## 2. Täytekappalekolonnireaktori teknologia metsäteollisuuden jätevesien käsittelyssä

UASB-teknologiaa (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket*) voidaan kutsua myös täytekappalekolonnireaktoriksi. Kyseinen teknologia edustaa anaerobiseen mädätysprosessiin perustuvaa jätevesien käsittelymenetelmää, jota hyödynnetään laajasti esikäsittelymenetelmänä, ennen aerobista käsittelyä, monenlaisille teollisuuden ja kunnan jätevesille.

Reaktori koostuu kahdesta osasta, joko lieriömäisestä tai suorakulmaisesta kolonnista ja kolmivaiheisesta kaasuneste-kiinteä -erottimesta (Kuva 3). Aluksi reaktoriin syötetään bakteerisiirrosta anaerobista, rakeista, hiutalemaista ja aktivoitua lietettä eli ympppiä, joka on anaerobisen mädätysprosessin läpikäynyttä mädätettä. Kuten kuvasta 3 nähdään, syötetään liete pumpun avulla reaktoriin sen alaosaan (influent). Sopivissa olosuhteissa kevyet ja hajonneet partikkelit peseytyvät pois lietteestä, kun samalla raskaammat ainesosat säilyvät entisellään. Tällöin minimoiden hienoksi hajonneen lietteen kasvua ja muodostaen esilietteessä samaan aikaan rakeita tai hiutaleita eli flokkeja, jotka koostuvat inerteistä eli reaktiokyvyttömistä orgaanisista ja epäorgaanisista aineista sekä pienistä mikrobikokonaisuuksista (Ang H. C., 2012).



Kuva 3. Periaatekuva UASB-reaktorista (Ang H. C., 2012).

Riippuen olosuhteista, jäteveden ominaisuuksista sekä ympistä, muodostuu reaktorin pohjalle tietyn ajan kuluttua tiheä biomassa eli lietepeiti (Kuva 3). Muodostumisessa kestää yleensä kahdesta kuuteen kuukautta. Lietepeiti voi olla luonteeltaan joko rakeinen tai hiutalemainen ja sillä on hyvät laskeutumisominaisuudet, jonka seurauksena liete ja vesi erottuvat helposti toisistaan. Tiheän lietepeitin päälle muodostuu lietepeitto (Kuva 3), jossa on vähemmän biomassaa ja matalamat partikkelien asettumisnopeudet.

Biologiset reaktiot tapahtuvat koko matkan hyvin aktiivisten lietepeiti ja -peittoalueiden läpi. Kun alhaalta tuleva influenttivirtaus liikkuu ylöspäin, siinä olevat liukoiset orgaaniset yhdisteet muuttuvat mädätysprosessin mikrobien vaikutuksesta biokaasuksi eli pääasiassa metaaniksi ja hiilidioksidiksi. Muodostunut biokaasu ja kaasukuplien sisälle jäänyt liete nousevat edelleen ylöspäin kohti reaktoriin upotettua (Kuva 3) kaasuneste-kiinteä -erotinta. Erottimessa käsitellystä jätevedestä eli poisteesta (*effluent*) erotetaan biokaasu, joka jatkaa matkaa kaasunkeräysyksikköön. Effluentti eli tässä tapauksessa neste poistuu reaktorin yläpäästä. Kuvasta 3 nähdään, että erottimen ohjauslevyt (*baffle*) pyrkivät tehokkaasti estämään elinkelpoisen bakteeriatteen ja kelluvan rakeisen lietteen poistumisen reaktorista effluentin mukana, ohjaamalla ne takaisin reaktioalueelle. Noin 50 asteen kulmassa olevat ohjauslevyt ohjaavat myös kaasukuplia, jolloin saadaan aikaan parempi sekoittuminen ja samalla minimoidaan vaahdon muodostumista reaktorissa (Ang H. C., 2012).

## 2.1. UASB-reaktorin hyviä ja huonoja ominaisuuksia

UASB-reaktorilla on paljon hyviä ominaisuuksia teollisuuden jätevesien käsittelyä ajatellen. UASB-reaktorin pääominaisuus, mikä tekee siitä yleisimmän nopeatoimisen anaerobisen käsittelymenetelmän, on rakeisen tai hiutalemaisen lietteen saatavuus, jonka vuoksi sen toimintaan ei tarvita tukiaineita. Lisäksi suuri biomassan pitoisuus mahdollistaa laaja-alaisen kuormitusnopeuden sekä tehokkaan COD:n eli orgaanisen aineksen poiston. UASB-reaktorissa olevat täytekappaleet tarjoavat biomassan mikrobeille paljon tartuntapintaa, jolloin saadaan enemmän kontaktialaa mikrobien ja käsiteltävän materiaalin välille. Reaktorilla saavutetaan hyvä tehokkuus jopa matalissa lämpötiloissa, lyhyellä viipymäajalla ja korkeilla kuormituksella (5 – 15 kg COD/m<sup>3</sup>d). UASB-reaktori on tarkoitettu jätevesille, joiden COD-pitoisuus

on 5000 – 70 000 mg/l ja se on stabiili, helppo käyttää ja sen ylläpito- sekä käyttökustannukset ovat suhteellisen matalat. (Ang ym. 2012, 3 – 4; Lotti 2013, 28.) UASB-reaktorilla on myös mahdollista integroidusti poistaa yhtäaikaaisesti orgaanisen aineen kanssa rikin ja typen yhdisteitä (Yuan, 2013).

Yleensä biokaasureaktoreissa käytetään mekaanista sekoitusta takaamaan lämmön, ravinteiden ja bakteerien tasainen jakautuminen. UASB-reaktorissa ei erillistä sekoitusta tarvita, koska nousevat kaasukuplat aiheuttavat luonnollista turbulenssia sekä kelluttavat lietettä, mikä aiheuttaa riittävän tehokkaan kontaktin jäteveden ja biomassan välille. Koska sekoitus kuluttaa paljon energiaa, säästetään tässä UASB-reaktorin kohdalla kustannuksissa. Kaasukuplien lisäksi reaktoreiden pumpuilla toteutettu sisäinen kierto sekoittaa tutkittavaa jätevettä ja kierättää sitä aina uudestaan lietepedin läpi. Kierron yhteyteen voidaan myös toteuttaa reaktoreiden lämmitys liittämällä kiertoputket lämmittimeen, jonka kautta kulkiessaan jätevesi lämpenee. UASB-reaktorissa on tästä huolimatta muistettava huolehtia riittävästä jäteveden sekoittumisesta, koska liian vähäinen jäteveden sekoittuminen voi aiheuttaa ongelmia jäteveden ja rakeiden kontaktissa, mikä voi aiheuttaa sen, että jäteveden mukana tulevat suspendoituneet kiintoaineet saattavat akkumuloitua reaktoriin. Eli kiintoainetta kertyy reaktorin sisälle, jolloin sen kapasiteetti pienenee ja hallinta vaikeutuu (Ang H. C., 2012).

UASB-reaktorin lietteen rakeisuus ja petimäisyys mahdollistavat lyhyet materiaalin viipymäajat ja korkeat kiintoaineiden pidättymisajat. Näin ollen reaktorin toiminta voidaan mitoittaa biomassan hajoamis-kapasiteetin mukaan, joka johtaa lyhentyneisiin käsittelyaikoihin. Tavanomaisilla pitkäviipymään perustuvilla biokaasureaktoreilla käsittelyajat ovat yleensä viikkoja ja UASB-reaktorilla tunneista vuorokauden keston (Ang H. C., 2012).

Oikeissa olosuhteissa UASB-laitteisto voidaan sammuttaa pidemmik-sikin ajoiksi ilman, että mikrobien kyky toimia heikkenee paljon. Yhden reaktorin lietettä voidaan myös siirtää ja käyttää toisen reaktorin käynnistykseen ympäin. Lisäksi syötteen materiaalista riippuen tarvitaan vähemmän lisättyjä ravinteita (Ang H. C., 2012).

UASB-reaktori ei vaadi välttämättä isoa tilaa, koska se pystyy käsittelemään suuria orgaanisia kuormia pienessäkin mittakaavassa. Niitä voidaan siis suunnitella ja rakentaa pienessä ja isossa mittakaavassa

sekä niiden rakentaminen ja operointi ovat suhteellisen yksinkertaisia. (Ang ym. 2012, 3.) UASB-reaktorin koon mitoituksessa pitää huomioida, että lietepedin tulee olla riittävän paksu kanavoinnin, joka aiheuttaa syötemateriaalin osittaista kulkua ohi lietepedistä suoraan lietepeittoon, minimoimiseksi ja että varmistutaan materiaalin ylösvirtausnopeuden pysymisestä sallituissa rajoissa (1,2 – 1,5 m/h). Siksi lietepedin paksuus tulisi olla ainakin 1,5 – 2,5 metriä ja näin ollen koko reaktorin korkeus noin 4 metriä, jotta sinne mahtuvat kaikki osat. Yleensä UASB-reaktorien korkeus on luokkaa 4,5 – 6 metriä. Lietepeti vie 30 – 60 prosenttia reaktorin kokonaistilavuudesta, 20 – 30 prosenttia on varattu lietepeitolle ja kiinteä-neste-kaasu – erotin vie loput 15 – 30 prosenttia (Beddow, 2010).

UASB-reaktorista löytyy myös huonoja puolia, kuten sen pitkään kestävä käynnistys- eli ylösajovaihe. Käynnistysvaihe vaikuttaa vahvasti reaktorin tehokkuuteen sekä stabiilisuuteen ja siihen vaikuttavat useat fyysiset, kemialliset ja biologiset tekijät. Vaikuttavia tekijöitä ovat muun muassa jäteveden tyyppi ja sen ominaisuudet, toiminnan valitsevat olosuhteet ja saatavilla olevan ympin määrä sekä siinä olevan biomassan aktiivisuus. Käynnistysvaiheessa reaktoria ei saa kuormittaa liikaa ja sen lämpötila on pidettävä tasaisena sekä mädätysprosessille sopivana. Lisäksi on annettava ympin mikrobeille riittävä stabiloitumisvaihe, jotta ne ehtivät sopeutua uusiin olosuhteisiin reaktorissa, ennen kuin reaktoriin aletaan syöttää suunniteltuja tai haluttuja määriä orgaanista materiaalia. Tämä aika on yleensä kahdesta kahdeksaan kuukautta (Ang H. C., 2012).

UASB-reaktorista poistuva effluentti tarvitsee jälkikäsittelyä, jotta se täyttäisi annetut raja-arvot orgaanisen aineksen, ravinteiden (esim. ammoniumtyyppi ja rikin yhdisteet) ja patogeenien osalta. Oikeilla laitteilla varustettu UASB-laitteisto voi lisäksi itsessään poistaa ravinteita, kuten sulfaattia ja sulfiittia, jotka voivat mädätysprosessissa muuttua eri rikin yhdisteiksi, kuten rikkivedyksi, joka puolestaan aiheuttaa muun muassa hajuhaittoja ja voi olla suurissa pitoisuuksissa prosessia inhiboiva tekijä (Ang H. C., 2012).

## 2.2. UASB-teknologiaan soveltuvat jätevedet

Monien teollisuusalojen (lääke-, ruoka-, kaivos- ja metsäteollisuus) jätevedet sisältävät korkeita pitoisuuksia sulfaattia, ammoniumtyppeä ja hiiliyhdisteitä, jotka voivat saastuttaa alapuolisia vesistöjä, aiheuttaa rehevöitymistä ja vaaraa luonnolle ilman asianmukaista jätevesien käsittelyä. Tavanomainen jäteveden käsittely rikki- ja typpipitoisissa vesissä keskittyvät pääosin sulfaatin ja ammoniumtypen poistoon erillisillä prosesseilla. Nykyisin myös jotkut tutkimukset ovat keskittyneet autotrofiseen prosessiin, jossa poistetaan samanaikaisesti ammoniumia ja sulfaattia samassa reaktorissa. Prosessissa sulfaatti toimii elektronin vastaanottajana ja anaerobisissa olosuhteissa ammonium hapettuu. Orgaanisen aineen runsas määrä voi rajoittaa ja hidastaa ammoniumin poistoa. (Yuan, 2013).

Teollisuuden jätevesiin vapautuu yhtä aikaa sekä orgaanista-ainetta, että ammoniumtyppeä ja sulfaattia. Tällaisia vesiä varten on kehitetty integroitu järjestelmä, joka kykenee sulfaatin pelkistykseen yhtäaikaisten nitrifikaation kanssa. Sulfaatin pelkistäjä bakteerit (*SBR = Sulfate Reducing Bacteria*) hyödyntävät kaiken jäteveden orgaanisen aineen (COD) muodostaen sulfidia ensimmäisessä anaerobisessa vaiheessa. Orgaanisen aineen hajotessa vapautuu prosessista hiilidioksidia. Tämän jälkeen autotrofinen denitrifikaatio muuttaa nitraatin typpi-kaasuksi. Samalla autotrofiset denitraavat bakteerit (*ANR-SOB = autotrophic Denitrifying Sulfide Bacteria*) muuttavat sulfidin kiinteäksi rikiksi käyttäen nitraattia elektronin vastaanottajana. Sulfidin lisäksi sulfaatinpelkistyksessä on usein läsnä myös paljon orgaanisia happoja, kuten etikkahappo ja propionihappo. Poistotehokkuuksissa on saavutettu reduktiot orgaanisen aineen osalta (COD) 98 %, sulfaatin osalta 98 % ja typen osalta 78 %. Tämän hetkiset tutkimukset ovat pääsääntöisesti keskittyneet lämpötila-alueelle  $25 \pm 1$  tai  $30 \pm 1$  °C. Kuitenkin kullekin tutkittavalle jätevedelle on haettava oma optimaalinen lämpötila, jossa mikrobien kasvu täytekappaleiden pinnalla maksimoidaan. (Wang, 2009).

## 2.3. Ympäri eli bakteerisiirros

Mikrobiologisessa prosessissa mikrobikannan ympäri eli bakteerisiirros voidaan ottaa teollisuudesta luontaisesti syntyvistä vesistä (luonnon oma kanta), kasvattaa itse anaerobisissa olosuhteissa tai käyttää



vaihtoehtoisesti puhdaskantaa. Puhdaskannan heikkona puolena on, ettei niitä saa päästää luontoon. Laboratoriomittakaavassa puhdaskantoja käytettäessä ovat tutkittavat vedet steriloitava ennen niiden hävittämistä. Tärkeintä kuitenkin on, että prosessiin saadaan oikea mikrobikanta (Yuan, 2013).

Prosessina UASB-teknologia on herkkä ja prosessin ylösajo käsiteltävälle jätevedelle voi vaatia pitkän aikajakson, jopa kymmenistä päiväistä useisiin kuukausiin. Synteettistä ympäristöä voidaan käyttää ylösajossa tasapainottamaan olosuhteita (prosessin mikrobit saavat vakiomäärän sulfaattia, ammoniumtyyppiä ja orgaanista ainetta). Kun mikrobien toiminta on aktivoitunut ja tasapainottunut, voidaan reaktoreita operoida pelkästään tutkittavalla jätevedellä (Yuan, 2013).

Tutkimusten mukaan hyvin toimivan synteettisen jäteveden tulee sisältää seuraavat yhdisteet:

- COD 2 000 mg/l
- $\text{SO}_4^{2-}$  - S 1 500 mg/l
- $\text{NH}_4^+$  - N 300 mg/l. (Yuan, 2013).

Prosessi käynnistetään siten, että synteettisellä jätevedellä täytetään reaktoritilavuudesta 60 % ja loppuosa on tutkittavaa jätevettä. Mikäli tutkittava jätevesi sisältää paljon suuria partikkeleita, tulee se suodattaa ensin esimerkiksi 0,2 mm suodattimella. Biomassaa tulisi tutkitavan jäteveden sisältää vähintään 1,75 g/l VSS (*VSS = Volatile Suspended Solids*) eli ilmaistuna haihtuvana kiintoaineena. Synteettisen jäteveden valmistuksessa voidaan ammoniumin lähteenä käyttää ammoniumkloridia, sulfaatin lähteenä magnesium- tai natriumsulfaattia ja orgaanisen aineen eli COD lähteenä peptonia tai lihauutetta. Myös joidenkin sokereiden on todettu olevan hyviä hiilen lähteitä. Tutkimusten mukaan hyvä hiilen lähde, tosin kallis, on natriumlaktaatti eli  $\text{NaC}_3\text{H}_5\text{O}_3$ . Vaihtoehtoisia hiilen lähteitä ovat esimerkiksi asetaatti, metanoli ja etanoli. Metanolille tyypillisenä ominaisuutena on metaanintuottajien valta-asema sulfaatin pelkistäjien sijaan (Yuan, 2013).

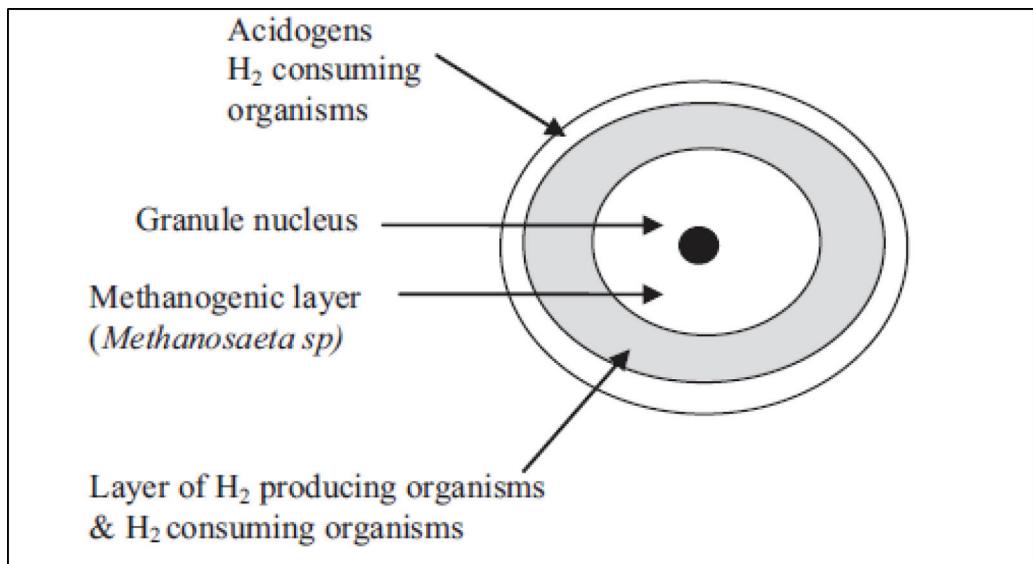
## 2.4. Granulaatio täytekappaleiden pintaan

Anaerobisen lietteen, joka mahdollistaa kiinnittymispinnan pieneliöstölle UASB-reaktoreissa, vuorovaikutus pieneliöstön kanssa on jatkuvaa. Muodostuvan biofilmin elinvoimaisuus, koko ja tiheys liete-



partikkeleissa ohjaavat UASB-reaktoreiden tehokkuutta. Lietteen granuloiden muodostuminen korostuu, koska granulat eivät ainoastaan tue biofilmejä vaan luovat nosteen ja laskeutuvuuden granula-neste kontaktissa reaktorissa (Abbasi, 2011).

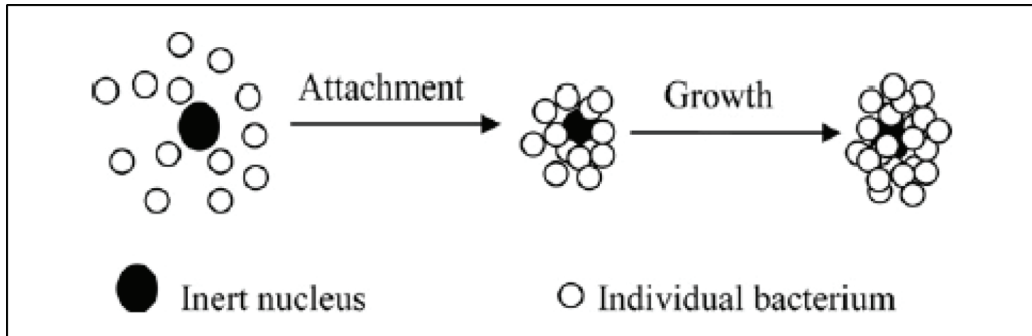
Anaerobiset granulat ovat vaippana biofilmille, joka muodostuu spontaanisti anaerobisten bakteerien aineenvaihdunnassa. Toisin sanoen granulat ovat tiheinä hiukkasina symbioosissa anaerobisten mikro-organismien kanssa (Kuva 4). Jokainen granula on toiminnallinen yksikkö itsessään, joka sisältää kaikki orgaanisen materiaalin hajoamiseen ja metaanin tuottamiseen tarvittavan metabolian. Tyypillinen granula on todellinen mikroekosysteemi kätkien miljoonia organismeja grammaan biomassaa. Kuitenkaan mikään yksittäinen laji ei pysty täydellisesti jätteitä hajottamaan (Abbasi, 2011).



**Kuva 4.** UASB-reaktorin granulan kerrosrakenne (Abbasi, 2011).

Kerrosrakenteessa metanogeeneja ympäröi vetyä tuottava ja kuluttava kerros, joka mahdollistaa ulkopuolisille bakteereille mahdollisuuden hydrolysoida happamia monimutkaisia orgaanisia aineita. Kun reaktori on käynnistetty ja jätevetä virtaa siinä ylöspäin lietepedissä olevien ja täytekappaleisiin kiinnittyneiden mikrobien läpi, voi granulaatioiden muodostuminen alkaa hitaasti (Kuva 5). Tämä tietenkin edellyttää, että olosuhteet ovat mädätysprosessille sopivat esimerkiksi pH:n, ravinteiden saatavuuden ja ylösvirtausnopeuden suhteen. Vähitellen erilaiset toisiaan hyödyttävät ryhmät liittyvät yhteen muodostaen karkeasti pallomaisia ryhmittymiä. Näitä ryhmittymiä kutsutaan siis gra-

nulaatioiksi, joiden koko vaihtelee 0,1 millimetristä aina 5 millimetriin ja ne omaavat paremmat leikkausvoimat kuin hiutalemainen liete. Granulalietteellä on normaalia lietettä paremmat laskeutussominaisuudet, joten se kestää korkeampaa kuormitusnopeutta, mikä puolestaan johtaa parempaan reaktorin tehokkuuteen. Granulaatiot voivat myös kestää hajoamatta korkeaa kaasun ja nesteen leikkausrasitusta. Lisäksi ne tarjoavat parempaa kestävyyttä esimerkiksi shokkikuormia ja myrkyjä vastaan kuin hajaantuneet mikro-organismit (Abbasi, 2011).



**Kuva 5.** Granulaation muodostuminen mikroflooran kiinnittyessä ytimen ympärille (Abbasi, 2011).

Ihanteellisesti granulaation tulisi sisältää samankeskisiä kerroksia lähes pallomaisia biofilmejä, jotka omaavat erilaisia bakteerien trofia- eli ravintoketjoryhmiä (tuottajat, kuluttajat ja hajottajat). Jokaisen näistä bakteeriryhmistä oletetaan suorittavan sen oma roolinsa jäteveden hajottamisessa sekä biomassan ja solunulkopuolisten polymeeristen aineiden (*ECP*, *exocellular polymers*) tuottamisessa lähiympäristöönsä. Solunulkopuoliset polymeeriset aineet ovat mikro-organismien ympäristöönsä erittämiä suurimolekulaarisia yhdisteitä, jotka vahvistavat biofilmien toiminnallista ja rakenteellista kokonaisuutta. Mikroflooran keskuudessa uskotaan metanogeenin *Methanosaeta consiliin* olevan avainasemassa granulaation järjestymisessä. Näiden säiemäisten mikro-organismien kasvun vuoksi muodostuneet kasaumat toimivat keskuksina, jotka käynnistävät granulaation muodostumisen. Tätä seuraa peräkkäisiä asetogeenisten bakteerien ja hydrogenotrofisten metanogeenien kolonisaatioita, mikä johtaa useimmiten kerroksittaiseen biofilmirakenteeseen. On kuitenkin huomioitava, että granulaatio ei aina ole edellytys joidenkin jätteiden, kuten kotitalouksien jätevesien, onnistuneeseen UASB-käsittelyyn. Tällöin on kuitenkin tehtävä esikäsittelynä suspendoituneen kiintoaineksen poistaminen (Abbasi, 2011).

Granulaatioon vaikuttavat yleisellä tasolla samat tekijät kuin mädätysprosessiin yleensä. Näitä tekijöitä ovat esimerkiksi prosessin olosuhteet, lämpötila, pH ja alkaliteetti. UASB-reaktorin granulaatioiden koostumus riippuu hyvin pitkälti operointilämpötilasta, koska eri mikrobilajit saavuttavat optimaaliset kasvutahtinsa eri lämpötiloissa. Nopeat lämpötilan muutokset voivat aiheuttaa hajoamisen, joten tästä syystä on lämpötilan oltava tasainen reaktorissa. Optimaalinen alkaliteetti on oleellista pH:n ja puskurikapasiteetin hallinnassa. Neutraali pH yhdistettynä vedyn korkeaan osapaineeseen luovat hyvät olosuhteet granulaatiolle. Myös oikeiden ravinteiden läsnäolo on oleellista granulaation kannalta. Esimerkiksi kalsium ja rauta tutkitusti sopivina annoksina tehostavat granulaatiota (Abbasi, 2011).

## 2.5. Mikrobin kasvu- ja ravinnesuhteet sekä hivenaineet

Typen, rikin ja COD:n poistossa on tärkeää olla optimaaliset ravinne- ja kasvuolosuhteet mikrobeilla. Stabiili ja lähellä neutraalia pysyttelevä pH sekä korkea vedyn osapaine edesauttavat mikrobin kasvua täyte-kappaleiden pinnoilla. Lisäksi on havaittu vallitsevan pH:n olevan alhaisempi täyte-kappaleiden sisällä kuin muualla reaktorissa tutkitavassa vedessä. Optimaalisin pH vaihtelee välillä 6,3 – 7,8 metanogeenien toiminnan näkökulmasta. Asidogeneesi eli happokäymisen populaatio on vähemmän herkkä pH:n muutoksille verrattuna metanogeeniin. Alhaisempi pH alue aiheuttaa haihtuvien rasvahappojen (VFA = *Volatile Fatty Acids*) akkumuloitumista, joka voi pahimmillaan aiheuttaa prosessin kaatumisen ja metanogeenien tuhoutumisen. Hyvin toimivassa UASB-reaktorissa VFA:n optimi taso vaihtelee välillä 30 – 80 mg/l ja alkaliteetin välillä 250 – 950 mg CaCO<sub>3</sub>/l, orgaanisen kuormituksen ollessa 1500 g/COD/Rm<sup>3</sup>/d (Yuan, 2013).

Reaktorin orgaanista kuormitusta (*OLR = Organic Loading Rate*) ja nimenomaan hiilen määrää voidaan kontrolloida joko vakio COD-määrällä tai vaihtoehtoisesti vakiovirtaamalla. Korkea OLR-pitoisuus voi tiputtaa pH:ta ja vastaavasti kasvattaa VFA:n osuutta. Mikäli tällainen ilmiö tapahtuu, tulee metanogeenien antaa elpyä, jolloin ylimääräinen VFA kuluu ja pH nousee stabiilille tasolle. Vastaavasti liian alhainen OLR voi aiheuttaa mikroflokkien nälkiintymistä, joka voi rajoittaa mikrobimassan hajoamista. Optimaalinen OLR vaihtelee välillä 2,0 – 4,5 kg COD m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup>, jolloin muodostuvaan lietepetiin vaikuttaa muun muassa jäteveden koostumus, operointi lämpötila, ravinteet, metallien

pitoisuudet sekä anionien kuten sulfaatin määrä. Influentin eli reaktoriin syötettävän jäteveden virtaaman nopeutena on yleensä pidetty 1-6 m/h. Lisäksi orgaanisen hiilen ja typen suhteen pitäisi olla  $\text{TOC}:\text{NO}_3\text{-N}$  1,26:1 (*TOC, Total Organic Carbon*) ja mikäli tämä suhde tippuu tasolle 0,75:1, toimii se prosessissa rajoittavana tekijänä. Myös sulfidin suhde nitraattiin tulisi olla 1:1 tasolla ( $\text{S}^2\text{-S}:\text{NO}_3\text{-N}$ ) (Abbasi, 2011).

Typen ja fosforin käyttäminen UASB-teknologian ylösajossa on havaittu toimivaksi ja prosessia tehostavaksi. Kuitenkin jos näiden ravinteiden pitoisuudet nousevat liian korkeiksi, voivat ne inhiboida prosessia. Typen konsentraation tulisi pysytellä arvon 300 mg/l alapuolella. Metanogeenit käyttävät ammoniumtyyppiä typen lähteenä. Korkea sulfidipitoisuus voi jopa toimia elektronin luovuttajana  $\text{N}_2$ -kaasun tuotantoon. Tällöin tyyppi voi akkumuloitua reaktorissa ja aiheuttaa vapaan ammoniakkin inhibition (Abbasi, 2011).

Käytettäessä UASB-teknologiaa, täytekappaleiden rakenne on hyvin huokoinen ja laajan pinta-alan omaava, minne metallit voivat absorboitua tai kiinnittyä liukenemattomiin aineosiin. Jälkimmäisen tapahtuessa, metalleista tulee epävakaita pH:n laskiessa. Metallien suurilla pitoisuuksilla tai niiden puuttumisella on suora vaikutus mikrobien kasvuston muodostumiseen täytekappaleiden pinnalle (Abbasi, 2011).

Kationeista mikrobien kasvun kannalta elintärkeä on kalsium. Kalsiumin on havaittu kiihdyttävän granulaatiota ja edesauttavan mikrobien aggregaattien muodostumista täytekappaleisiin. Tutkimuksien mukaan kalsium voi kuitenkin inhiboida prosessia, mikäli sen pitoisuus nousee 7 000 mg/l tasolle. Vastaavasti sille on pystytty myös arvioimaan optimipitoisuus, mikä on tasolla 3 000 mg/l. Kalsiumia ollessa suuria pitoisuuksia saattaa se akkumuloitua reaktorissa tai saostua kalsiumhydroksidiksi ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ). Kalsiumionien kiihdyttäessä granulaatiota, voidaan biofilmin muodostuminen jakaa seuraaviin vaiheisiin:

- solumateriaalin kuljetus toisten solujen pinnalle tai koskemattomalle inertille materiaalille
- palautuva alustava fysikaalis-kemiallisten voimien aiheuttama adsorptio täytekappaleisiin
- solujen peruuttamaton adheesio mikrobilisäkkeisiin ja polymeereihin ja
- solujen lisääntyminen ja granuloitten kehittyminen (Abbasi, 2011).

## 2.6. Metallit ja ravinteet

UASB-reaktorin täytekappaleet ovat huokoisia ja suuren pinta-alan omaavia, minne metallit voivat absorboitua tai kiinnittyä liukenemattomiin yhdisteisiin. pH:n aleneminen tekee kuitenkin metalleista epävakaita. Granulaatioprosessi laukaisee mikrobien adsorptiota ja tarttuvuutta täytekappaleisiin aiheuttaen luonnonmukaista saostumista. Metallionit tehostavat prosessia liittäen negatiivisesti varautuneita ryhmiä solujen pinnalla ja yhdistäen solunulkoisia polymeerejä. Lisäksi moniarvoiset kationit tiivistyvät hajaantuneeseen kaksoiskerrokseen ja helpottavat flokkulaatiota van der Waalsin voimien ansiosta. Bakteerien pinnan metalliryhmien hallitsevat sidokset ovat todennäköisesti karboksyyli- ja aminoryhmien proteiinia. Metallien liukoisuus paranee, kun pH tippuu arvon 5 alapuolelle, sillä pitkäaikainen altistuminen alhaisen pH:n kanssa voi vaikuttaa metallien retentioon lieteveden granuloissa ja aiheuttaa katalyyttisen tai inhiboivan vaikutuksen riippuen metallien konsentraatiosta. Mutta toistaiseksi vuorovaikutukset metallien ja granuloiden seinien välillä toimintakelpoisuuteen ja liikkumiseen eivät ole täysin ymmärrettyjä. (Abbasi, 2011).

Kalsium on yksi mikrobien kasvua rajoittava ravintolähde. Kalsiumin on myös löydetty tehokkaasti kiihdyttävän granulaatiota ja laajasti akkumuloituvan mikrobien aggregaatteihin. On myös raportoitu, että tiettyjen metallien konsentraatiot voivat olla vahingollisia prosessille, mutta mielipiteet eroavat voimakkaasti metallipitoisuuksien raja-arvoissa. Aiemmissa tutkimuksissa on selvitetty kalsiumin roolia UASB-reaktorin toiminnassa synteettisellä jätevedellä. Tutkimuksissa todettiin, ettei kalsiumilla ollut inhiboivaa vaikutusta aina pitoisuuteen 7 000 mg/L. Samaisessa tutkimuksessa havaittiin myös, että toisin kuin raskasmetallit, jotka pyrkivät saostumaan ja kerääntymään anaerobiprosessissa, suurin osa  $\text{Ca}^{2+}$  -ioneista menee prosessin läpi ja pysyy käsiteltyssä jätevedessä. Kuitenkin joitakin kertymiä kalsiumionista prosessista oli saostuneena kalsiumhydroksidina (Abbasi, 2011).

Optimaalinen kalsium pitoisuuden tason mahdollisimman tehokkaalle COD:n poistolle UASB-prosessissa on raportoitu olevan 3 000 mg/l, mutta jo tasolla 1 200 mg/l mikrobit pystyivät toimimaan. Vastaavasti pitoisuus 7 000 mg/l aiheuttaa prosessille inhibitiota. Kuitenkin erilaiset jätevedet saattavat vaatia prosessin optimaalisen toiminnan kannalta eri pitoisuuksia. Tapa jolla kalsium kiihdyttää biofilmin granulaatiota voidaan esittää neljävaiheisena:

- solujen kulkeutuminen pinnalta toiselle tai käyttämättömään inerttiin materiaaliin
- fysikaalis-kemiallisten voimien aiheuttama reversiibeli adsorptio kasvualustaan
- solujen irreversiibeli (peruuttamaton) adheesio substraattiin ja
- solujen lisääntyminen ja granuloiden kehitys (Abbasi, 2011).

Rautaionin ( $\text{Fe}^{2+}$ ) vaikutusta UASB-reaktorin tehokkuuteen on testattu pitoisuuksissa 0, 150, 300, 450, 600 ja 800 mg/l. Operoinnin 30 päivän jälkeen pienet granulat halkaisijaltaan 0,2 – 0,6 mm tulivat esiin reaktorin alaosassa, joihin oli lisätty rautaa 300 – 800 mg/l. Tämän jälkeen rakeet kasvoivat nopeasti ja seuraavien 30 operointipäivien aikana halkaisijat kasvoivat 2,0 mm pituuteen, jonka jälkeen kasvu stabiloitui indikoiden vakaata granulaatiota. Ainoastaan rautapitoisuuden 800 mg/l lisäyksellä granulaatio tapahtui jo ensimmäisten 24 päivän aikana ja ilman raudan lisäystä muodostumiseen meni 53 päivää. Tutkimuksen kirjoittajien mukaan  $\text{Fe}^{2+}$  voi nopeuttaa granulointimenetelmää sitomalla negatiivisia ryhmiä solujen pinnalla ja yhdistäen solunulkoisia polymeerejä. Metanogeenien aktiivisuus laskee samalla kun  $\text{Fe}^{2+}$  -ionin konsentraatiota kasvatetaan syötteessä, koska granuloiden sisään saostuu mineraaleja ja korkea  $\text{Fe}^{2+}$  -ionin konsentraation voi mahdollisesti aiheuttaa toksisuutta (Abbasi, 2011).

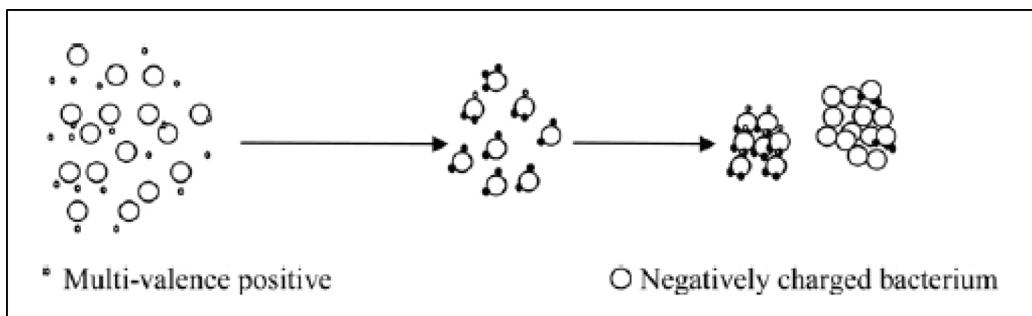
Toisten havaintojen mukaan raudan syöttämisellä prosessiin on havaittu olevan hyödyllistä vaikutusta, kun  $\text{Fe}^{2+}$  syöttö on ollut nopeudella 10 mg  $\text{Fe}^{2+}$ /g COD. Tällöin COD on vaihdellut välillä 2 000 – 10 000 mg/l ja  $\text{Fe}^{2+}$ -taso välillä 20 – 100 mg/l. Raudan lisäyksellä havaittiin lietepedin laskeutumisominaisuuksien tehostuvan ja granulat pystyivät sietämään korkeampaa hydraulista painetta (Abbasi, 2011).

Alumiinilla ( $\text{Al}^{3+}$ ) on raportoitu myös olevan positiivinen vaikutus granulaation muodostumiseen. Yu et al. on tutkinut UASB-reaktoreiden toimintaa alumiinin kanssa ja ilman. Alumiini tasona pidettiin 300 mg/l, jolloin mikrobit kasvoivat nopeammin ja granulaatio tapahtui tehokkaammin kuin reaktorissa johon ei alumiinia lisätty lainkaan. Alumiini tehosti biomassan retentiota ja mahdollisti korkeamman COD-poiston. Kuitenkin orgaanisen kuormituksen ollessa 5,3 g COD/l, alumiinilla ruokituissa reaktoreissa metanogeenien aktiivisuus laski hieman. Vastaavaa ei tapahtunut vertailu reaktoreissa. Ilmeisesti suurempi granulaatio täytekkapaleen eteisessä estää biomassan siirtymisen pinnasta sisäkerrokseen; aineen siirto tapahtuu pääasiassa diffuusiolla. Kyseisessä tutkimuksessa todettiin alumiinilla olevan tehostava

vaikutus kokeen alkuvaiheessa (päivät 1-60). Loppuvaiheessa (päivät 130 – 146) COD poistotehokkuudessa ei ollut havaittavia eroja. Alumiinilla on granulaatiota tehostava vaikutus prosessin ylösajo vaiheessa (Yu HQ, 2001).

Kupari, mangaani, sinkki, koboltti, molybdeeni ja nikkeli stimuloivat raudan tavoin metaanin tuotantoa anaerobiprosessissa. Yhdenkin edellä mainitun metallin puute hidastaa granulaation muodostumista täytekappaleiden pintaan. Mikrobin saadessa kaikki tarvittavat ravinteet ja hivenaineet, pystyy prosessi kestämään paremmin muuttuvia prosessi olosuhteita (Abbasi, 2011).

Typen ja fosforin vaikutukset UASB-reaktorin toimintaan voidaan todeta moniselitteisiksi. Joidenkin tutkimusten mukaan typen ja fosforin ylimäärä prosessin ylösajo vaiheessa on hyödyllistä granulaation muodostumiselle, mutta varsinaiseen koeajoon ei tarvitse lisäystä tehdä (Gonzalez JS, 1998). Singh et al. ovat raportoineet solujen kasvun vähentyvän typpipitoisuuden ollessa alle 300 mg/l (Singh RP, 1999). Typen, fosforin ja kaliumin pitoisuudella on raportoitu olevan lieventävä shokkikuormitusvaikutus ja myös estävän vaahdon muodostusta granulaatioon. Mutta myös näiden ylimääräinen läsnäolo voi aiheuttaa inhibition prosessille. Seuraavassa kuvassa (Kuva 6) on esitetty moniarvoisten kationien vaikutusta granulaation muodostumiseen (Abbasi, 2011).



**Kuva 6.** Moniarvoisten kationien vaikutus granulaation muodostumiseen (Abbasi, 2011).

Metaanogeenit käyttävät ammoniumtyppeä typen lähteenä ja ammoniumtyppipitoisia vesiä voidaan menestyksellisesti käsitellä UASB-teknologialla. Yhtäaikainen läsnäolo korkealla rikkivetytypitoisuudella voi lisätä typen nitrifikaatiota; korkeilla rikkivetytasolla ammoniumioni voi jopa toimia elektronin luovuttajana typpikaasun muodostumiselle. Ammonium-ionien akkumuloituminen voi muuttaa solun sisäistä pH:ta ja metaania syntetisoivien entsyymien aktiivisuus voi estää vapaan ammoniakkin muodostumisen (Abbasi, 2011).



### 3. Savon Sellun tehtaan jäteveden biometaanin tuottopotentialin selvitys

Savon Sellu Oy on Powerflute Oy:n täysin omistama tytäryhtiö, joka toimii Kuopion Sorsasalossa. Savon Sellu Oy valmistaa ammoniumsulfaattipohjaisella  $(\text{NH}_3)_2\text{SO}_3$ -keittomenetelmällä ns. puoliselua, NSSC-massaa (*Neutral sulphite semi-chemical*), ja tästä aallotus- eli fluting-kartonkia. Tehdas on perustettu vuonna 1968 ja tuotantokapasiteetti on noin 275 000 tonnia vuodessa.

Tehtaan kartonkiprosessin ominaisvedenkulutus v. 2015 oli noin 7,6 m<sup>3</sup>/t kartonkia. Prosessivesien puhdistuskäsittely perustuu monivaiheiseen biologiseen (aerobinen aktiivilietelaitos) prosessiin. Puhdistamolle menevistä vesistä 30 – 35 prosenttia on kuumia, jopa 70 asteisia lauhdevesiä jotka sisältävät esimerkiksi rikin ja typen yhdisteitä sekä orgaanista (liuennutta) ainesta. Lauhteet eivät kuitenkaan sisällä merkittävää määrää kiintoainesta.

Lauhdeveden aiheuttamaan aktiivilietelaitoksen kuormitukseen on etsitty erilaisia ratkaisuja, sillä kiintoainevapaiden lauhdevesien erilliskäsittely vähentäisi paitsi aktiivilietelaitoksen kokonaiskuormitusta niin myös mahdollisesti ko. laitoksessa syntyvän biolietteen määrää. Biolietteen osuuden väheneminen jätevesilaitoksen kokonaislietemäärästä mahdollistaisi lietteen puristamisen selkeästi korkeampaan kuiva-aineeseen (jopa 40 %), joka osaltaan vähentäisi syntyvän lietteen kokonaismäärää. Lauhteiden onnistunut esikäsittely toisi siis merkittäviä etuja sekä ympäristölle että tuotantotalouteen jäteveden puhdistuksen kokonaistoiminnan tehostumisen kautta, jätelietteiden jatkokäsittely- ja sijoitustarpeiden vähenemisen kautta sekä näihin liittyvien kustannusten vähenemisen kautta.

Yhtenä varteenotettavana ratkaisuna Savon Sellulle voidaan pitää lauhdevesien anaerobista esikäsittelyä UASB-teknologiaa (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket*) eli täytekappalekolonni reaktoria hyödyntäen jolloin kuormitus puhdistamolle pienenee. Syötteenä prosessissa toimisivat lauhdevedet, joista tällä menetelmällä saataisiin poistettua orgaanista ainesta. Menetelmän etuna on se, että syntyvän lietteen määrä on hyvin pieni. Toisena etuna on se, että menetelmässä syntyy metaania, jota voitaisiin käyttää energiantuottoon ensisijaisesti tehtaan puhdistamon tarpeisiin.



Lauhdevedet sisältävät myös rikin yhdisteitä. UASB-teknologiaan perustuvalla anaerobikäsittelyllä on mahdollista pelkistää sulfiittia ja sulfaattia rikin alkuainemuotoon tai vaihtoehtoisesti tuottaa rikkiveytystä, joita voitaisiin ottaa talteen sekä hyödyntää sellaisenaan tai jalostaa toiseen käytettävään muotoon. Tämä mahdollistaisi lauhdevesien mukana prosessista poistuvan rikin talteenoton sekä vähentäisi puhdistamolle haitallista sulfaatti-/sulfiittikuormitusta.

### 3.1. Lauhdeveden ominaisuudet

Vuoden 2015 tammi-helmikuussa lauhdeveden kemiallisia ja mikrobiologisia ominaisuuksia tutkittiin esikokein. Näytteitä kerättiin kolmen viikon ajan (27.1. – 19.2.2015) puhdistamon henkilökunnan toimesta. Lisäksi uusi keräily tehtiin vielä 22. – 27.8.2015 välisenä aikana. Seuraavassa taulukossa (Taulukko 3) on esitetty tarkka alkuaine koostumus kahdelle lauhdevesinäytteelle (näytteet otettu 24.11.2015 ja 2.12.2015).

**Taulukko 3.** Savon Sellun lauhdeveden kemiallinen koostumus.

Määrittäjä:	Yksikkö	24.11.2015	2.12.2015
Kokonaistyyppi (Kjeldal)	mg/l	560	550
Kokonaisfosfori	µg/l	34	34
Alumiini	µg/l	86	76
Arseeni	µg/l	0,63	0,55
Koboltti	µg/l	0,45	0,33
Kadmium	µg/l	0,025	0,05
Kromi	µg/l	1	0,93
Kupari	µg/l	88	93
Lyijy	µg/l	3,3	3,3
Nikkeli	µg/l	39	28
Sinkki	µg/l	64	56
Boori	µg/l	7	5,4
Elohopea	µg/l	< 0,005	< 0,005
Molybdeeni	µg/l	2,1	1,3
Uraani	µg/l	0,075	< 0,05
Natrium	mg/l	0,96	0,77
Kalium	mg/l	0,47	0,4
Kalsium	mg/l	2,1	1,9
Magnesium	mg/l	0,72	0,64
Rauta	µg/l	190	170
Mangaani	µg/l	27	28
Kloridi	mg/l	9	8

Esikokeissa todettiin vesien olevan hyvin happamia, pH:n vaihdella välillä 3 – 4,5. Happaman pH:n aiheuttaa suuri etikkahapon pitoisuus (Taulukko 4), lisäksi vesi sisältää jonkin verran metanolia. Orgaaniset yhdisteet on identifioitu NMR spektreistä UEF:n laboratoriossa. NMR tekniikka on erinomainen menetelmä kartoittamaan ja arvioimaan orgaanisten yhdisteiden pitoisuuksia nesteistä ( $>10\ \mu\text{M}$ ) riippumatta niiden kemiallisesta rakenteesta. Lauhdevedet ovat peräisin puolisellun pesuveden haihdutusprosessista, jossa pesuveden kiintoainepitoisuus nostetaan riittävän korkealle sen polttamista varten. Lauhteet ovat tästä prosessista tulevaa ”haihdutettua ja takaisin nesteeksi lauhdutettua” vettä, joka sisältää ammoniumsulfaattikeittoliuoksesta olevia sulfiittia (1 700 – 4 300 mg/l) ja ammoniumtyyppiä (300 – 900 mg/l) sekä puusta peräisin olevia herkästi haihtuvia orgaanisia aineita. Hiiltä vedessä oli runsaasti, COD-pitoisuuden ollessa tasaisesti hieman arvon 5 000 mg/l alapuolella. Tuloksista havaitaan lauhdeveden sisältävän paljon tyyppiä, fosforin osuus on hyvin vähäinen samoin kuin kaikkien muidenkin metallien. Toisaalta vesi ei sisällä myöskään mikrobiologista prosessia inhiboivia aineita. Biokaasuprosessin näkökulmasta katsottuna alumiinia ja rautaa lauhdevesi ei sisällä riittävästi, jotka tunnetusti lisäävät granulaatiota täytekappaleiden pintaan. Kalsium luetaan myös tällaiseksi kofaktoriksi, mutta myös sen osuus on vähäinen. Vastaa- vasti hivenaineista puutosta ilmenee koboltin, boorin, molybdeenin ja magnesiumin kohdalla. Alkuainerikkiä lauhdevesi sisälsi 100 mg/l.

**Taulukko 4.** Savon Sellun Lauhdeveden elokuun 2015 keräilynäytteiden orgaaniset yhdisteet. Etikkahappo (AcOH) ja metanoli (MeOH) ovat ilmaistu sekä mooleina että grammoina. Vedestä on lisäksi identifioitu amiineja sekä summana aromaattisia yhdisteitä.

Näyte	AcOH mmol/l	AcOH g/l	MeOH mmol/l	MeOH g/l	Amiineja mmol/l	Arom. yhd., mmol/l
22.8.2015	48,64	2,9208	5,61	0,18	0,46	0,05
23.8.2015	54,78	3,2895	5,54	0,18	0,46	0,12
24.8.2015	51,97	3,1208	6,36	0,20	0,45	0,1
25.8.2015	53,81	3,2313	5,55	0,18	0,44	0,08
26.8.2015	79,57	4,7782	6,15	0,20	0,49	0,07
27.8.2015	65,82	3,9525	7,21	0,23	0,63	0,09

### 3.2. Laboratorion koeajo Savon Sellun lauhdevedellä

Laboratorion koeajo suoritettiin 17.11.2015 – 19.2.2016 välisenä aikana, josta joulutauko pidettiin 19.12.2015 – 6.1.2016. Laboratorion koeajo kesti yhteensä 12 viikkoa. Koeajon tarkoituksena oli tutkia lauhdeveden ominaisuuksien vaihtelun vaikutuksia orgaanisen kuorman (COD) leikkautumiseen ja myös toisaalta rikin poiston tehokkuuteen. Lisäksi tavoitteena oli saada kokemuseräistä tietoa laitteiston toiminnasta, mikrobiologiasta ja jäteveden ominaisuuksien vaihtelusta sekä tuottaa mahdollisimman paljon biokaasua.

Prosessin käynnistykseen tarvittavat metaanintuottajabakteerit eli ympäristö bakteerit otettiin Maaninnan Luonnonvarakeskuksen biokaasulaitoksen (Luke) käsittelyjännöksestä ja sulfiitinpelkistäjäbakteerien kanta Savon Sellun laskuajasta. Maaninnan laitos käyttää syötteenä lehmänlannan lisäksi pieniä määriä peltobiomassoja ja laitokselle on vakiintunut erittäin vahva metaanintuottajapopulaatio. Prosessin syötteenä käytettiin Savon Sellun lauhdevettä. Ylösajetun prosessin viipymäaika käytettiin 24 tuntia ja operointilämpötilana mesofiilista lämpötila-alue (40 °C).

Ylösajo aloitettiin 19.11.2015, tarkempi ylösajon aikataulu on esitetty alla olevassa taulukossa (Taulukko 5). Reaktoriin 1 siirrettiin 20 % reaktorin tehollisesta tilavuudesta ympäristö bakteerisiirrosta ja reaktoriin 2, 10 %. Reaktorit täytettiin Savon Sellun lauhdevedellä, johon oli lisätty tarvittavat hivenaineet ja pH säädetty kalkilla optimaaliselle tasolle (7,2). Kun reaktorit oli täytetty, laitettiin reaktoreiden sisäinen kierto ja lämmitys päälle vajaan viikon ajaksi. Näin annettiin mikrobeille riittävästi aikaa tottua uusiin olosuhteisiin. Tämän jälkeen prosessi ajettiin hitaasti ylös neljän viikon aikana. Hitaalla ylösajolla varmistettiin mikrobien tasaiset olosuhteet ja monistuminen täytekappaleen pinnoilla.

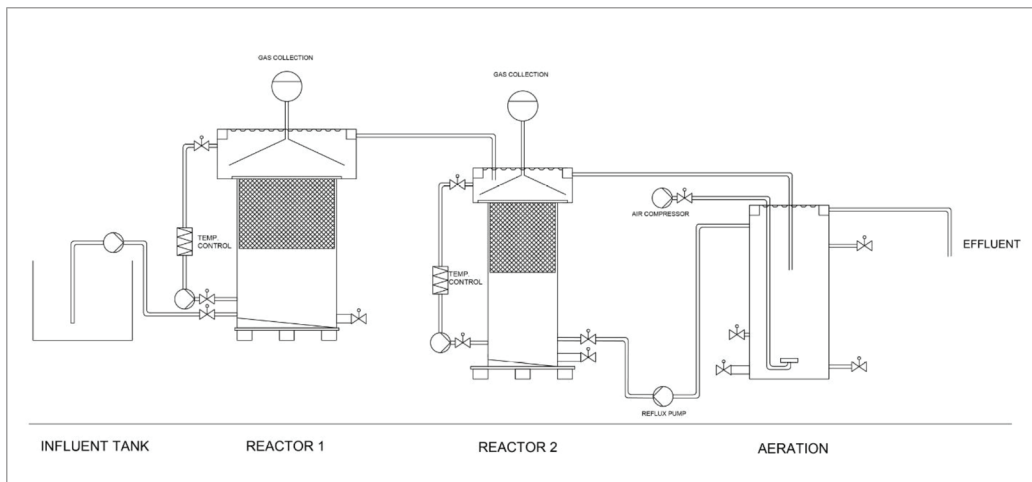
**Taulukko 5.** Savon Sellun prosessin koeajon ylösajon toteutus.

Koeviikko	PVM	Syöttö l/d	SO <sub>3</sub> -taso kg/Rm <sup>3</sup> /d	HRT, h	kgCOD/Rm <sup>3</sup> /d
1	19.11.2015	1,4	0,077	480	0,249
1	20.11.2015	2,7	0,154	240	0,497
2	23.11.2015	4,1	0,23	160	0,746
2	24.11.2015	5,4	0,307	120	0,994
2	25.11.2015	6,8	0,384	96	1,243
2	26.11.2015	8,1	0,461	80	1,491
2	27.11.2015	9,5	0,538	69	1,74
3	30.11.2015	10,8	0,614	60	1,988
3	1.12.2015	12,2	0,691	53	2,237
3	2.12.2015	13,5	0,768	48	2,505
3	3.12.2015	14,9	0,845	44	2,756
3	4.12.2015	16,2	0,922	40	3,006
4	7.12.2015	17,6	0,998	37	3,257
4	9.12.2015	18,9	1,075	34	3,507
4	10.12.2015	20,3	1,152	32	3,758
4	11.12.2015	21,6	1,229	30	4,008
5	14.12.2015	23,0	1,306	28	4,259
5	15.12.2015	24,3	1,382	27	4,509
5	16.12.2015	25,7	1,459	25	4,76
5	17.12.2015	27,0	1,536	24	5,01

### 3.3. Savon Sellun laboratoriokoelaitteiston kuvaus ja toimintaperiaate

Savon Sellun laboratorio koeajossa käytettiin UASB-teknologiaan perustuvaa nelivaiheista koelaitteistoa. Kuva 7 osoittaa käytettyä laitteistoa eri yksiköineen. Nelivaiheisella UASB-teknologiaan perustuvalla laitteistolla on mahdollista poistaa yhtäaikaaisesti orgaanista ainesta (COD) ja rikin yhdisteitä. Orgaaninen aines saadaan muunnettua biokaasuksi.

Laboratoriomittakaavan tutkimusten mukaan oli parhaimmillaan päästy COD:n ja sulfaatin osalta jopa 98 prosentin reduktioihin. Oleellisin osa UASB-reaktorin toiminnalle on anaerobinen liete ja täytekappaleet, jotka tarjoavat kiinnityskohdan mikrobeille. Mikrobit muodostavat kiinnityskohtiin rakeita, jotka sisältävät kaikki anaerobiseen hajoamiseen tarvittavat mikrobit. Kun syötettävä jätevesi sitten liikkuu ylöspäin reaktorissa tiheäbiomassaisen lietepedin ja täytekappalealueiden läpi, muuttuvat jäteveden liukoiset orgaaniset yhdisteet mädätysprosessin mikrobien vaikutuksesta biokaasuksi eli pääasiassa metaaniksi ja hiilidioksidiksi. (Ang H. C., 2012) (Abbasi, 2011)



**Kuva 7.** Laboratoriomittakaavan UASB-laitteisto; influentti tankki pH:n säädölle, kaksivaiheiset reaktorit ja ilmastusvaihe.

UASB-teknologiaan perustuva laitteisto sisältää seuraavat yksiköt tehväineen:

1. Influenttitankki, jossa pH:n säätö kalkilla ja ravinteiden ja hivenainesten lisääminen (jatkuva sekoitus), tehollinen tilavuus 100 l.
2. Reaktori 1 (R1), jossa tapahtuu sulfaatin ja sulfiitin pelkistys sekä orgaanisen hiilen poisto (*SR-CR, Sulfate Reduction-Carbon Removal*), tehollinen tilavuus 27 l
  - a. Sulfaatin ja sulfiitin pelkistys sulfidiksi
  - b. Orgaanisen hiilen poisto
  - c. Toimivana mikrobikantana metaanintuottaja- ja sulfaatinpelkistäjäbakteerit.
3. Reaktori 2 (R2), jossa autotrofinen ja heterotrofinen denitrifioiva sulfidin poisto (*A&H-DSR, Autotrophic and Heterotrophic Denitrifying Sulfide Removal*), tehollinen tilavuus 27 l
  - a. Prosessin keskiössä autotrofiset denitrifioivat mikrobit muuntavat sulfidin alkuainerikiksi käyttämällä ilmastusaltaan poistovedestä kierrätettyä nitraattia ( $\text{NO}_3^-$ ) elektronin vastaanottajana ( $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^-$ )
  - b. Heterotrofiset mikrobit denitrifioivat edellisen vaiheen rasvahappoja  $\text{NO}_2^- \rightarrow \text{N}_2$ .
4. Ilmastusallas, jossa aerobinen nitrifikaatio (*AN, Aerobic Nitrification*), tehollinen tilavuus 20 l
  - a. Biologisesti ilmastettu allas nitrifioi ammoniumia nitraatiksi ( $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NO}_3^-$ )
  - b. Nitraattipitoisen nesteen kierrätys takaisin vaiheen 2 denitrifioivaa sulfidin poistoa varten. (Yuan, 2013)

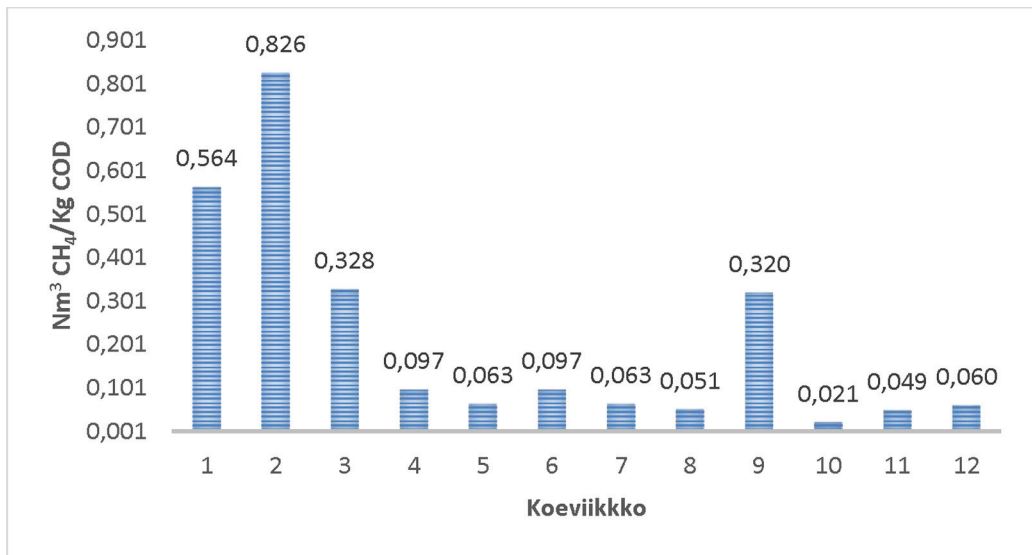
Täytekappalekolonnireaktorin anaerobisesta prosessista seurattiin päivittäin pH:ta sekä lämpötilaa. Spektrofotometrisesti määritettiin viikoittain fosfaatti fosfori, kokonais fosfori, ammoniumtyppi, sulfiitti, sulfaatti ja sulfidi sekä COD. TOC ja TN määritettiin standardin SFS 1484:1997 mukaisesti. Prosessista otettiin näytteet analyysyjä varten influentista, reaktorin 1 ja reaktorin 2 puolivälistä sekä effluentista. Lisäksi alkaliteetti ja haihtuvat rasvahapot (VFA) määritettiin titrimetrisesti kerran viikossa reaktoreista 1 ja 2.

Laboratoriomittakaavan täytekappalekolonnireaktorin prosessin olosuhteita seurattiin myös ulkoisesti. Reaktorit olivat kattamattomia, joten niiden nestepintaan muodostuvia seoksia pystyttiin seuraamaan. Reaktoreiden nestepinnalle muodostui kiinteää seosta, joka poistettiin, ettei se tukkisi ylivuotoputkia. Ylivuotoputkia puhdistettiin aina tarvittaessa, ettei niihin kertynyt liikaa kiintoaineita.

Prosessissa muodostuneet kaasut kerättiin kaasunkeräyspusseihin. Kaasut mitattiin kahdesti viikossa GA2000PLUS -analysaattorilla. Analysaattori mittaa biokaasusta metaanin ja hiilidioksidin infrapuna-valon absorboimiskyvyn perusteella tilavuusprosentteina sekä hapen, rikkivedyn ja muiden kaasujen summamäärän sähkökemiallisella kennolla. Muodostuneen kaasun määrä mitattiin tilavuuden mittasäiliöllä, mihin kaasu ohjattiin analysaattorilta.

### 3.4. Savon Sellun laboratorion koeajon tulokset

Savon Sellun 12 viikkoa kestäneessä laboratorion koeajossa saatiin mikrobiologia toimimaan; biokaasua syntyi ja rikki saostui lietepeettiin. Osa COD-virtaamasta meni kuitenkin prosessissa läpi reduktioiden vaihdellessa 40 – 80 prosentin välillä. Koeajoon haasteensa asetti toisaalta vesien happamuus ja toisaalta korkea rikkipitoisuus. Rikistä saatiin pelkistymään lietepetiin 99 %. Kuva 8 esittää koeajossa saavutettua metaanintuottopotentiaalia syötettyä COD-kilokuormaa kohden. Kuvassa on huomioitava, että ylösajo on kestänyt ensimmäiset viisi viikkoa ja joulutauon jälkeinen ympin lisääminen näkyy piikkinä koeviikon 9 kohdalla. Tulokset viikoilta 6 – 8 ja 10 – 12 ovat realistiset. Kaasun tuottavuus ei ollut kovin korkeaa luokkaa jäaden keskiarvollisesti tasolle  $0,057 \text{ Nm}^3 \text{ CH}_4/\text{kg COD}$ . Metaaninpitoisuuden vaihdellessa kuitenkin 70 – 80 % välillä.



**Kuva 8.** Savon Sellun laboratorio koeajon metaanintuottopotentialit eri koeviikoille.

Syötettävästä lauhdevedestä tarkkailtiin kemiallisia ominaisuuksia. Yhtä vesierää syötettiin prosessiin kahden-kolmen viikon ajan. Tulokset ovat esitetty seuraavassa taulukossa (Taulukko 6). Tuloksista nähdään lauhdeveden happamuus, pH:n vaihdella 3,24-5,38 välillä. Vedessä oli kuitenkin runsaasti orgaanista ainesta (COD ja TOC) sekä typpeä ja sulfiittia. Kaksi jälkimmäistä ovat peräisin keittoprosessista (ammoniumsulfiitti keittoliuos). Rikkiä esiintyi myös jonkin verran sulfaattina ja sulfidina. Alkuainerikkinä pitoisuus tarkoittaa noin 100 mg/l luokkaa.

**Taulukko 6.** Savon Sellun lauhdeveden kemialliset ominaisuudet.

Koeviikko	pH	COD mg/l	SO <sub>4</sub> mg/l	NH <sub>4</sub> -N mg/l	S <sup>2-</sup> µg/l	SO <sub>3</sub> mg/l	TOC mg/l	TN mg/l
1	3,24	4 970	175	91,2	36	1 536	2 090	629
2	3,24	4 970	175	91,2	36	1 536	2 090	629
3	4,14	4 870	60	104	46	1 746	2 008	589
4	4,14	4 870	60	104	46	1 746	2 008	589
5	4,14	4 870	60	104	46	1 746	2 008	589
6	4,10	6 520	52	19,6	47	1 320	2 806	835
7	4,10	6 520	52	19,6	47	1 320	2 806	835
8	4,10	6 520	52	19,6	47	1 320	2 806	835
9	5,38	6 740	79	76	38	1 776	2 751	1 202
10	5,38	6 740	79	76	38	1 776	2 751	1 202
11	4,22	5 680	64	77,7	27	1 452	2 305	861
12	4,22	5 680	64	77,7	27	1 452	2 305	861

Prosessin mikrobiologista tilaa on analysoitu koeviikosta 8 alkaen (Kuva 9). Alkaliteetti kuvaa reaktorin/prosessin puskurikapasiteettiä eli kykyä vastustaa pH:n muutosta ja se ilmoitetaan ekvivalenttina kalsiumkarbonaatin määränä (mg CaCO<sub>3</sub>/l). Alkaliteettia aiheuttavat hydroksidien, karbonaattien ja vetykarbonaattien lisäksi silikaatit, fosfaatit, boraatit, arsenaatit ja aluminaatit. Karbonaattisysteemissä alkaliteettititrauksen päätepiste riippuu näytteen hiilidioksidipitoisuudesta titrauksen päättyessä. Hiilidioksidipitoisuus riippuu näytteen alkuperäisestä karbonaatti- ja vetykarbonaattikonsentraatiosta. Käytännön syistä titraus suoritetaan kuitenkin tiettyyn pH-arvoon käyttäen suolahappoa titranttina. Yleensä katsotaan alkaliteettiarvon vastaavan hiilihapon suolojen määrää. Alkaliteetin määrittämisessä on käytetty Savonian laboratorion sisäistä menetelmää, joka noudattaa standardia SFS3005 soveltuvilta osin.

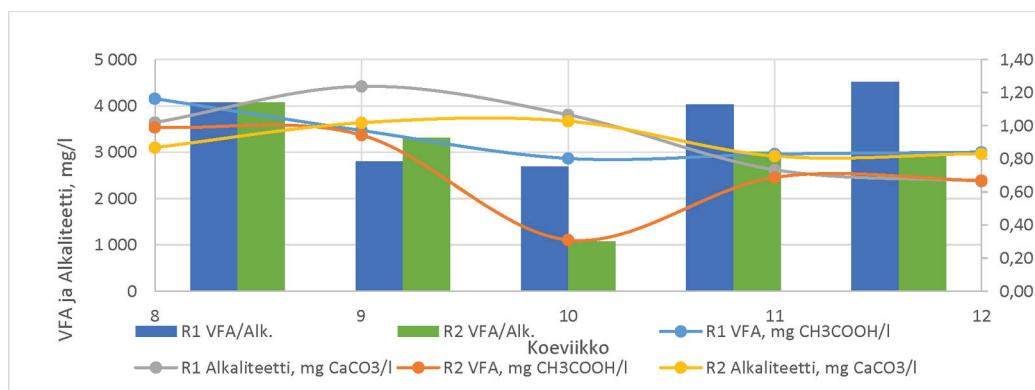
Vastaavasti haihtuville rasvahapoille (*Volatile Fatty Acid, VFA*) on todennettu potentiometrinen (titrimetria) menetelmä. Toimiva bio-kaasuprosessi on riippuvainen siinä esiintyvien bakteerien välillä vallitsevasta tasapainosta. Mikäli tämä tasapaino horjuu, haponmuodostajabakteerien tuottamien haihtuvien rasvahappojen pitoisuus nousee tiputtaen pH:n haitallisen matalaksi. Tällöin bakteerien toiminta heikentyy ja prosessi voi jopa lakata kokonaan. VFA määrittäminen perustuu lietefraktion keittämiseen happamassa, jotta (Bi)karbonaatit hajoavat ja hiilidioksidi poistuu.



Määrittämenetelmänä on käytetty Savonian laboratorion sisäistä menetelmää, jossa titranttina käytettiin natriumhydroksidia. Määrittämenetelmä soveltuu määrittämisalueelle 100 – 1 000 mg CH<sub>3</sub>COOH/l. Määrittämenetelmällä saadaan määrittätyksi tietyllä ajanhetkellä vallitsevien kaikkien haihtuvien rasvahappojen määrä ilmaistuna ekvivalenttina etikkahapon määränä.

Kuvasta 9 nähdään alkaliteetin sekä VFA tason pysyvän suunnilleen samana koeviikosta toiseen (vasen akseli). Vastaavasti näiden kahden suhdeluku (VFA/alkaliteetti) luetaan oikean puoleiselta asteikolta. Metsäteollisuuden jätevesille tiedetään optimaalisen suhdeluvun olevan 0,6 – 0,8. Tämä ylittyi koeviikkoa 10 lukuun ottamatta.





**Kuva 9.** Savon Sellun laboratorio koeajon prosessin alkaliteetti ja VFA-mittaukset.

Prosessista seurattiin myös pH:ta niin influentista kuin reaktoreista-kin. Taulukko 7 osoittaa mitatut pH:n arvot, jossa influentin pH säädettiin kalkilla tasolle 6 ennen prosessiin syöttämistä. Reaktoreissa 1 ja 2 pH pyrki nousemaan mikrobiologisen aktiivisuuden ansiosta.

**Taulukko 7.** pH prosessin eri vaiheista mitattuna koeviikoilta 1-11. Influentissa pH säädettiin tasolla 6 kalkin avulla ennen syöttöä reaktoriin 1.

#### pH prosessin eri vaiheissa koeviikkotasolla

Koeviikko	Influentti	Reaktori 1	Reaktori 2
1	3,24	7,56	7,67
2	3,24	7,43	7,77
3	4,14	7,66	7,87
4	4,14	7,71	7,66
5	4,14	7,86	7,80
6	4,10	7,88	7,84
7	4,10	7,63	7,79
8	4,10	7,80	7,91
9	5,38	7,46	7,76
10	5,38	7,22	7,69
11	4,22	7,27	7,77

Koeajoissa havaittiin rikin poistuvan vedestä tehokkaasti, rikkivetyä ei kaasussa ollut kohtuuttomasti vain 0,05 tilavuusprosenttia. Savon Sellun laboratorio koeajon lauhdeveden alkuaainerikkipitoisuus vaihteli välillä 80 – 100 mg/l. Laboratorion koeajon aikana havaittiin ”keltaista” kiintoainesta muodostuvan reaktoreiden pintaan. Tämän sakan koostumus molemmille reaktoreille on esitetty seuraavassa taulukossa ”R1/R2 lopetuspintasakka” -riveillä. Samoin analysoitiin lopetuksesta pohjalietteen koostumusta, jotka ovat merkitty ”R1/R2 lopetus poh-

jasakka” -riveillä. Kolmantena kerättiin vielä viiden päivän ajan kookoanäyte reaktori kahden pinnalta ja siitä analysoitiin rikki. Tämän pitoisuus oli 234 mg/l alkuainerikkiä. Analyysit on todennettu UEF:n laboratoriossa EDXRF-laitteella ja tarkat pitoisuudet mitattu TXRF-laitteistolla, joka antaa sisäisen standardin avulla kunkin alkuaineen pitoisuuden suoraan mg/l-muodossa. Tuloksista nähdään rikin kerrostuvan erityisesti ensimmäisen reaktorin pintaan ja kolmannes rikistä laskeutuu lietepetiin. Myös kalsium pitoisuudet ovat korkeat, mikä johtuu pH:n säädöstä kalkilla.

**Taulukko 8.** Savon Sellun koeajon lopetuksen pinta- ja pohjasakan koostumus (nd = not detected). R2 pintasakan koonti 18.-22.2.2016 rikkipitoisuus oli 234 mg/l.

**METVI lopetus-sakkanäytteet, analysoitu 21.3.2016, pitoisuudet ovat yksikössä mg/g. EDXRF**

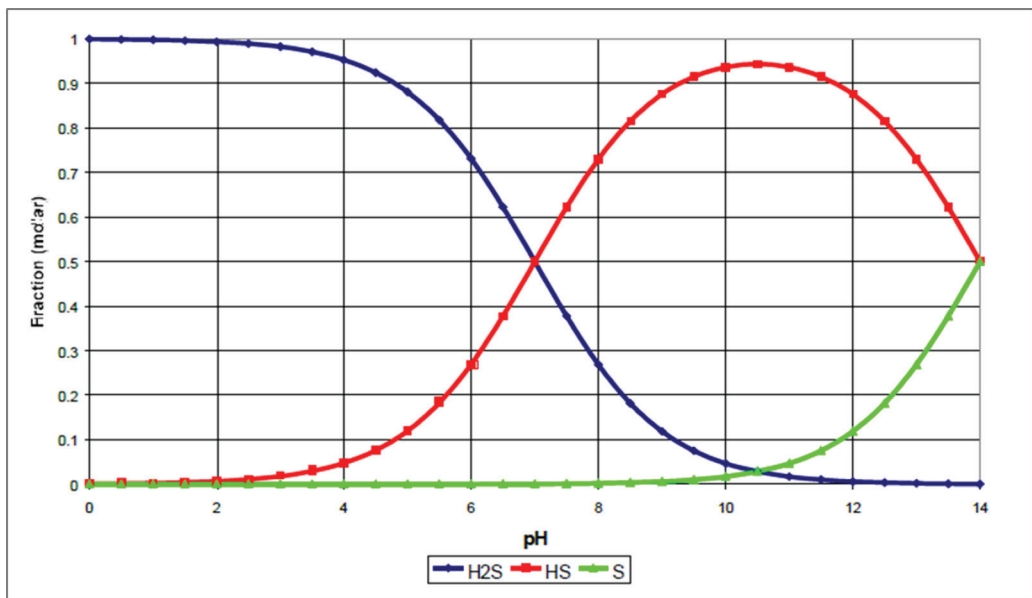
Näyte:	S	Ca	Fe	Mn	Zn	Ni	Cu
R1 lopetus pintasakka	67	50,2	1,22	<0.1	0,170	<0.2	0,050
R2 lopetus pintasakka	32	58,3	1,71	0,12	0,29	<0.2	0,09
R1 lopetus pohjasakka	33	40,4	0,03	nd	nd	0,05	0,03
R2 lopetus pohjasakka	32	17,3	0,03	nd	nd	0,05	0,14

### 3.5. Johtopäätökset Savon Sellun laboratorio koeajosta

Savon Sellun lauhdevedet olivat hyvin happamia ja rikkipitoisia. pH vaihteli välillä 3,24 - 5,38 välillä, rikkipitoisuus 80 – 100 mg/l. Mikrobiologisesti prosessi saatiin toimimaan, metaanintuottavuuden ollessa keskimääräisesti tasolla 0,057 Nm<sup>3</sup> CH<sub>4</sub>/kg COD. Reduktiot vaihtelivat COD:n osalta välillä 40 – 82 % ja rikin 92 – 99 %. Paikoin orgaaninen aines meni siis prosessin läpi, mikä johtunee osittain korkeasta rikkipitoisuudesta ja osittain lauhdeveden sisältämisestä hapoista. Hyvin toimivassa mikrobiologisessa prosessissa reaktoreiden sisäisellä kierrolla voidaan kasvattaa puskurikapasiteettia, koska metanogeenien aktiivisuus lisää prosessiin hiilidioksidin, bikarbonaattien ja ammoniakkin määrää. Kun tarkastellaan puskurikapasiteettia ja haihtuvien rasvahappojen (Kuva 9) määriä eri koeviikkojen välillä, havaitaan, etteivät metanogeeniset bakteerit ole pystyneet hyödyntämään kaikkia haponmuodostaja vaiheen happoja ja VFA pitoisuus on hieman toivot-

tua korkeampaa luokkaa. Tämän näkyy myös mikrobiologisen tason lievänä epähyvinvointina, alkaliteetti/VFA suhdeluvun ollessa optimaalista tasoa 0,6 – 0,8 korkeampaa. pH pysyi koko koeajon ajan toivotulla tasolla 7,5 – 7,8 (Taulukko 7).

Rikin esiintyminen eri pH:ssa on esitetty alla olevassa kuvassa (Kuva 10). Happamalla puolella rikki esiintyy vedessä pääasiassa rikkivetyinä, mutta pH:n seitsemän tuntumassa sekä rikkivetyinä että vetysulfidina. Lauhdevesi sisälsi sulfiittia keskimääräisesti 1,5 g/l. pH säädettiin tasolle 6 ennen veden syöttöä prosessiin. Koska rikki saatiin kuitenkin 99 prosenttisesti poistettua vedestä, on se pelkistynyt lietepetiin ja reaktorin pintaan.



**Kuva 10.** Rikin esiintyminen pH:n funktiona.

### 3.6. Tehdaskohteen pilotointi Savon Sellulla

Pilotointia varten siirrettiin merikonttiin rakennettu pilot-laitteisto Savon Sellun tehtaalle 10.3.2016. Laitteiston paikaksi tehtaalla valikoitui käytännön syistä lauhdeveden purkuojan lähialue, jotta välttyttiin pitkiltä pumppausmatkoilta sekä saatiin laitteistossa syntyvät jätevedet palautettua kätevästi takaisin purkuojaan. Lisäksi paikan valinnalla varmistettiin, että kontille kulku oli esteetön ja tavaroiden siirtely oli helppo toteuttaa, mikä puolestaan lisäsi pilotoinnin sujuvuutta.

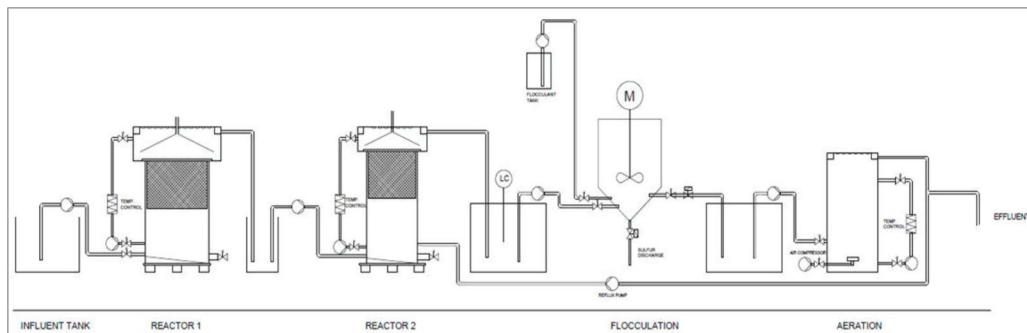
Pilotoinnissa tärkein seurattava tekijä oli pH-taso, jonka mittausta oli kytketty tulevan lauhdeveden linjaan. pH-tason mukaan säädettiin neutralointikemikaalin syöttöä oikeaan suuntaan. Savon Sellulla koe-laitteistossa muodostuvaa biokaasua ei kerätty pilotoinnin aikana talteen. Muodostuva kaasu johdettiin kuitenkin kaasuntilavuusmit-tareiden läpi, jotta päästiin kiinni muodostuvan biokaasun määrään. Tilavuusmittaus oli pilotoinnin aikana jatkuvatoimista, mutta kaasun koostumus analysoitiin kerran päivässä.

Savon Sellun pilotoinnin ylösajo aloitettiin 10.3.2016, jolloin molem-piin reaktoreihin syötettiin Maaningan Luonnonvarakeskuksen biokaa-sulaitoksen (Luke) käsittelyjäännöstä eli ympäriä reaktoriin 1 noin 350 litraa ja reaktoriin 2 noin 200 litraa. Loppuosa reaktoreista täytettiin lauhdevedellä, jota neutraloitiin sen verran, että saatiin reaktoreiden pH-arvoksi optimaalinen 6,3 – 7,8. Ennen kuin lauhdevettä alettiin pumppaamaan jatkuvalla syötöllä prosessiin, annettiin mikrobeille aikaa sopeutua uusiin olosuhteisiin. Käytännössä sopeutumisvaihe venyi suunnitellusta kolmesta päivästä yli viikkoon, koska talvisista olosuhteista johtuen lauhdeveden pumppaus purkuojasta laitteistolle ei alkuun toiminut kunnolla, pumpun ja putkien jäätyminen vuoksi.

Lauhdeveden jatkuva pumppaus aloitettiin 18.3.2016 ja syötön nope-utta nostettiin ylösajon aikana tasaisesti, kunnes päästiin tavoiteltuun 24 tunnin viipymäaikaan. Reaktoriin 1 lisättiin 6.4.2016 sulfiitinpelkis-täjäbakteereja sisältävää lietettä noin 100 litraa Savon Sellun purkuo-jasta, jotta saataisiin aikaiseksi rikin yhdisteiden reduktiota. Lisäksi 13.4.2016 kytkettiin päälle mikrobeille olennaisten ravinteiden, kuten fosforin syöttö reaktoriin 1. Samana päivänä otettiin käyttöön myös ilmastusallas, jolloin kytkettiin nitraattipitoisen nesteen pumppaus il-mastusaltaasta reaktoriin 2 sulfidin poistoa varten. Savon Sellun pilo-toinnin ylösajo saatiin päätökseen 22.4.2016 eli se kesti noin 6 viikkoa. Lauhdevesi oli ominaisuuksiltaan hapanta ja kuumaa, mikä aiheutti kestävyysongelmia lauhdeveden purkuojassa olleelle nostopumpulle ja siihen liittyvälle pohjaventtiilille. Lisäksi lauhdevesi sisältää jonkin verran isompia partikkeleita, kuten puukuituja, jotka tukkivat pohja-venttiilin, jolloin pumppaus pysähtyi.

### 3.7. Savon Sellun pilotoinnin koelaitteiston kuvaus ja toimintaperiaate

Savon Sellun pilotoinnissa käytettiin UASB-teknologiaan perustuvaa nelivaiheista koelaitteistoa, joka oli rakennettu merikonttiin. Laitteisto koostui alla esitetyn kuvan (Kuva 11) mukaisista yksiköistä, tietynlaisin poikkeuksin. Koelaitteistossa ei käytetty tilan rajallisuuden ja olosuhteiden vuoksi influenttitankkia, vaan syötettävän lauhdeveden pH säädettiin syöttölinjassa. Samassa linjassa lisättiin lisäksi prosessin tarvitsemat ravinteet. Reaktoreiden 1 ja 2, reaktori 2:n ja rikin talteenottoyksikön (*flocculation*) sekä talteenottoyksikön ja ilmastusaltaan (*aeration*) välisiä tasausaltaita ei koelaitteistossa käytetty, vaan neste-kierto johdettiin reaktorista 1 suoraan 2:een ja reaktori 2:sta suoraan ilmastusaltaaseen. Savon Sellun pilotoinnissa ei myöskään ehditty erilaisista tekijöistä johtuen ottaa rikin talteenottoyksikköä käyttöön, mutta saostuskokeita suoritettiin laboratoriomittakaavassa. Prosessiin syötettävä lauhdevesi pumpattiin reaktoriin 1, josta se meni ylivaluntana reaktori kahteen ja edelleen ilmastusaltaaseen. Vastaavasti nestettä poistui laitteistokierrosta saman verran ilmastusaltaan ylivuotokaukalon kautta.



**Kuva 11.** Savon Sellun pilotoinnissa käytetty UASB-teknologian laitteiston prosessikaavio.

Pilotoinnissa käytetyllä nelivaiheisella UASB-teknologiaan perustuvalla laitteistolla on mahdollista poistaa yhtäaikaaisesti orgaanista aineesta (COD) ja rikin yhdisteitä sekä muodostaa biokaasua energiaksi. UASB-teknologiaan perustuva laitteisto sisältää seuraavat (Kuva 11) yksiköt:

1. Reaktori 1 (R1), jossa tapahtuu sulfaatin ja sulfiitin pelkistys sekä orgaanisen hiilen poisto (*SR-CR, Sulfate Reduction-Carbon Removal*), tehollinen tilavuus 1 950 l

- a. Sulfaatin ja sulfiitin pelkistys sulfidiksi
  - b. Orgaanisen hiilen poisto
  - c. Toimivana mikrobikantana metaanintuottaja- ja sulfaatin/sulfiitinpelkistäjäbakteerit.
2. Reaktori 2 (R2), jossa autotrofinen ja heterotrofinen denitrifioiva sulfidin poisto (*A&H-DSR, Autotrophic and Heterotrophic Denitrifying Sulfide Removal*), tehollinen tilavuus 960 l.
  - a. Prosessin keskiössä autotrofiset denitrifioivat mikrobit muuntavat sulfidin alkuainerikiksi käyttämällä ilmastusaltaan poistovedestä kierrätettyä nitraattia ( $\text{NO}_3$ ) elektronin vastaanottajana ( $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^-$ )
  - b. Heterotrofiset mikrobit denitrifioivat edellisen vaiheen rasvahappoja  $\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2$ .
3. Flokkaus, jossa rikin talteenottoyksikkö (*SR, Sulphur Reclamation*), tehollinen tilavuus 1 000 l
  - a. Alkuainerikin talteen ottaminen sedimentointi tankissa, ennen kuin neste etenee ilmastusaltaaseen.
4. Ilmastusallas, jossa aerobinen nitrifikaatio (*AN, Aerobic Nitrification*), tehollinen tilavuus 1 000 l
  - a. Biologisesti ilmastettu allas nitrifioi ammoniumia nitraatiksi ( $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NO}_3^-$ )
  - b. Nitraattipitoisen nesteen kierrätys takaisin vaiheen 2 denitrifioivaa sulfidin poistoa varten. (Yuan, 2013)

Prosessin tilaa seurattiin vastaavilla analyyseillä kuin laboratorio koeajossa, jotka kerrottiin luvussa 3.3. Satunnaisemmilla otannoilla seurattiin lisäksi reaktoreiden ja ilmastusaltaan liukoisen hapen ja Redox-potentiaalien tasoja. Koelaitteisto sisälsi tulevalle lauhdevedelle analogisen vesimittarin, mutta ei varsinaista virtausmittausta. Lauhdeveden virtausnopeus säädettiin peristalttisten pumppujen (letkupumppu) kierrosluvun ja niihin liittyvän pumppukäyrän avulla.

### 3.8. Savon Sellun tehdaspilotointi ja ympäristön asettamat haasteet

Varsinainen koeajo aloitettiin 25.4.2016, mutta käytännössä ylösajon loppupuolella sattuneen laitteiston pysähtymisen seurauksena tapahtuneen mikrobitoiminnan laskun takia jouduttiin prosessin ajo aloittamaan alusta. Reaktoreita ei kuitenkaan tyhjennetty, vaan molempiin lisättiin mikrobirikasta ympäristöä ja annettiin niiden stabiloitua muuta-

man päivän, jotta mikrobikanta saataisiin vahvistumaan. Näillä toimilla saatiin mikrobien aktiivisuus palautettua. Savon Sellun yli kahden viikon vuosiseisokki alkoi 9.5.2016 ja tuona aikana ei lauhdevettä ollut saatavilla. Prosessin toimintaa pidettiin yllä seisokin ajan, täyttämällä reaktoreita kanistereihin varastoidulla lauhdevedellä. Varsinaisessa koeajossa muodostui biokaasua eniten juuri seisokin aikana, joka johtuu todennäköisesti siitä, että reaktorit stabiloituivat hyvin ilman suurta ulkoista kuormitusta.

Savon Sellun tehtaan seisokki loppui 23.5.2016, jolloin päästiin jatkamaan koeajoa. Koska seisokki kesti yli kaksi viikkoa, jouduttiin prosessi jälleen käynnistämään hitaasti eli päivittäin lauhdeveden virtausta nostaen. Lauhdeveden ja pH:n säätökemikaalin syötön uudelleen aloittaminen vaikutti biokaasun tuottoon aluksi laskevasti, mutta kaasun muodostuminen parani muutaman päivän kuluessa. Viikonlopun 10. – 12.6.2016 aikana olivat reaktoreiden pH-tasot romahtaneet, koska kemikaalin annostelu oli liian pienellä tulevan syötteen määrään nähden. Käytännössä tämä tapahtui siksi, koska purkuojan ja kontin välisessä kiertoputkistossa oleva venttiili vaihdettiin uuteen, mikä luultavasti vähensi ilmakuplien pääsyä reaktoriin 1 menevään syöttölinjaan. Tämä aiheutti virtaaman kasvua, jota ei osattu huomioda sillä hetkellä pH:n säätökemikaalin annostelussa. pH:n romahtamisen seurauksena mikrobitoiminta laski hyvin alhaiseksi, eikä biokaasua näin ollen enää loppu koeajosta muodostunut. Savon Sellun koeajo lopetettiin 17.6.2016.

### 3.9. Savon Sellun pilotoinnin tulokset

Savon Sellun pilotoinnissa kohdatuista haasteista huolimatta, onnistuttiin pilotoinnin aikana muodostaa käsitelystä lauhdevedestä biokaasua ja saada aikaiseksi orgaanisen aineen ja rikin yhdisteiden reduktioita. Vaikka laitteiston toiminnan luotettavuuden suhteen ei päästy halutulle tasolle, saatiin kuitenkin arvokasta tietoa laitteiston toiminnasta. Saatuja tuloksia voidaan pitää vähintäänkin suuntaa antavina ja niiden perusteella voidaan päätellä, että UASB-teknologiaan perustuvalla laitteistolla on potentiaalia happamien lauhdevesien esikäsittelyssä.

Pilotoinnin aikana saatiin biokaasua muodostettua ylösajovaiheessa koeajoviikolla 5, josta eteenpäin aina 17.6. asti, muodostui biokaasua



reaktorista 1 noin 7,5 m<sup>3</sup> ja vastaavasti reaktorista 2 noin 0,75 m<sup>3</sup>. Kaasun muodostuminen ei ollut tasaista tuolla ajalla, vaan erilaisista mainituista ongelmista johtuen ei joinakin päivinä kaasua muodostunut ollenkaan. Muodostuvan biokaasun pitoisuuksia mitattiin päivittäin välillä 10.5. – 17.6.2016. Oleelliset biokaasun osat ovat metaani ja hiilidioksidi, ja niiden keskimääräiset pitoisuudet olivat mainitulla aikavälillä reaktorissa 1 noin 63 % ja 18 % sekä reaktorissa 2 noin 65 % ja 10 %. Metaanipitoisuuksien avulla voitiin laskea, että muodostuneesta biokaasun tilavuudesta metaanin osuus oli reaktorissa 1 noin 3 m<sup>3</sup> ja reaktorissa 2 noin 0,46 m<sup>3</sup>.

Orgaanisen aineen ja rikin yhdisteiden reduktioita havaittiin prosessista tehtyjen analyysien perusteella. Rikin yhdisteellä tarkoitetaan tässä yhteydessä lähinnä sulfiittia, koska se on pitoisuudeltaan suurin yksittäinen rikin esiintymismuoto Savon Sellun lauhdevedessä. Orgaanisen aineksen reduktiossa päästiin pilotoinnin aikana ylimmillään noin 71,5 prosenttiin (Taulukko 9).

**Taulukko 9.** Savon Sellun pilotoinnin kemiallinen hapenkulutus (COD, mg O<sub>2</sub>/l) prosessin eri vaiheista sekä reduktio.

COD mg O <sub>2</sub> / l					
Koeviikko	Influentti	R1	R2	Efluentti	RED-%
1	4 790	17 900	9 000		
2	4 320	5 450	7 680		
3	5 080		6 187		
4	5 280	5 036	6 380	4 920	6,82
5	4 400	4 561	5 160	3 783	14,02
6	3 750	3 860	4 074	4 175	-11,33
7	4 360	4 233	4 614	4 007	8,10
8	3 450	5 110	5 530	2 604	24,52
9					
10		4 621	4 460	2 546	0,00
11	8 980	3 184	3 893	2 564	71,45
12	4 160	3 636	2 839	2 621	37,00
13	10 100	5 114	3 208	2 881	71,48
14	3 860	4 759	4 457	4 466	-15,70

Vastaavasti sulfiitin reduktiossa päästiin parhaimmillaan lähes 98 prosenttiin (Taulukko 10) reduktioiden vaihdellessa välillä 82 – 98 %.

**Taulukko 10.** Savon Sellun pilotoinnin sulfiitti pitoisuudet ja reduktio.

Koeviikko	Influentti	R1	R2	Efluentti	RED-%
1	1 728				
2	1 860	562	703		
3	1 284		168,3		
4	1 536	615	680	241,5	84,28
5	1 500	835	337	263,5	82,43
6	1 722	1 245	770	915	46,86
7	1 974	1 075	975	40,5	97,95
8	1 080	467	421	41	96,20
9					
10		505	855	66	
11	1 926	565	560	44	97,72
12	2 556	845	457	394	84,59
13	3 384	331	484,5	385,5	88,61
14	1 752	1 185	1495	1400	20,09

Redox-potentiaali ja liukoisien hapen mittaukset Savon Sellun pilotoinnista ovat esitetty seuraavassa taulukossa (Taulukko 11). Sellun lauhdevedessä rikki on pääsääntöisesti sulfiittina ja sen pelkistyminen tapahtuu tehokkaasti redox-potentiaalin ollessa negatiivinen. Negatiivisesta arvosta myös nähdään, että prosessi on anaerobisessa tilassa. Biokaasuprosessin aktiivinen mikrobiologinen toiminta itsessään kiihdyttää hapettomuutta ja tällöin syntyy metaania ja orgaanisia happoja. Koska redox-potentiaalit ovat muuntuneet positiiviseksi pilotoinnin loppuvaiheessa myös reaktoreissa, on prosessi muuntunut hapelliseksi.

**Taulukko 11.** Savon Sellun pilotoinnin Redoxpotentiaali- ja happimittaukset influentista ja reaktoreista.

PVM	Redox, mV			Liukoinen happi, mg O <sub>2</sub> / l	
	Influentti	R1	R2	R1	R2
1.6.2016	76,5	-473,1	-429,2	0,18	0,16
2.6.2016	42,7	-480,8	-467,5	0,18	0,17
3.6.2016	22,3	-418,8	-452,6	0,17	0,17
6.6.2016	29,2	-343,5	-424,4	0,18	0,22
7.6.2016	49,7	-331	-422,9	0,18	0,22
8.6.2016					
9.6.2016	39	-259,6	-416,3	0,15	0,25
10.6.2016	19,3	-46,8	-391,9	0,23	0,16
13.6.2016	93	43,5	60,6	0,23	0,15
14.6.2016	63,8	-57,9	91,6	0,24	0,24

Savon Sellun pilotoinnista tehtiin reaktorin 2 lietteelle JAR-laitteistolla (Kuva 12) saostuskokeita polyalumiinikloridilla, joka oli peräisin Savon Sellun tehtaalta. Näyte otettiin reaktorista 10.6.2016 ja siitä tehtiin 6 rinnakkaista saostuskokeita. JAR-kokeissa pikasekoituksena käytettiin 30 s, hämmennyksenä 10 minuuttia ja laskeutuksena 30 minuuttia. Jokaiseen litran dekaan annosteltiin 800 ml mikrobimassaa sisältävää reaktorin lietettä, johon annosteltiin 1,14 ml Fennofloc A100 PAC:ia. Taulukko 12 esittää saostuskokeiden tulokset rikin saostuksen osalta. Saostuskokeita ennen määritettiin spektrofotometrisesti mikrobimassan sulfaatti ja sulfiitti. Sekä lisäksi saostuskokeiden jälkeen muodostuneesta sakasta märkäpaino ja kuivapaino standardin SFS3008 mukaisesti sekä alkuainerikki liuosfaasista ja sakasta (EDXRF, UEF). Myös koko mikrobimassan rikkipitoisuus määritettiin sen ollessa 1 288 mg/l. Taulukon tulosten pohjalta nähdään, että PAC:lla on pystytty saostamaan 54 % rikistä sakkaan.



**Kuva 12.** JAR-laitteisto (kuva Maarit Janhunen).

**Taulukko 12.** Savon Sellun pilotoinnin JAR-laitteiston saostuskokeiden tulokset.

Dekan nro	Nestefaasin		Muodostuneen sakan		S, mg/l	S, mg/g
	SO <sub>4</sub> mg/l	SO <sub>3</sub> mg/l	märkäpaino grammaa	kuivapaino grammaa	Liuosfaasi	Sakka
1	310	4,52	77,23	1,18	582	82,2
2	340	3,52	104,67	1,51	603	93,3
3	420	33,4	116,03	1,55	607	86,7
4	420	4,48	99,87	1,32	596	96,5
5	380	34,3	119,94	1,65	517	90,8
6	410	36,2	84,90	1,47	609	81,1

### 3.10. Johtopäätökset Savon Sellun pilotoinnista

Suurimmat haasteet Savon Sellun pilotoinnissa liittyivät lauhdeveden ominaisuuksiin ja laitteiston toimintaan sekä prosessoitavan veden jatkuvaan tasaiseen saatavuuteen. Ylösajovaiheen alussa eniten hankaluuksia aiheutti kylmän ilman ja pohjaventtiilin toiminnan aiheuttamat lauhdeveden syötön pysähtymiset. Vastaavasti ylösajon loppupuolen suurimmaksi ongelmaksi muodostui venttiilin vuodon aiheuttama laitteiston pysähtyminen, jonka vaikutukset näkyivät prosessissa use-

amman viikon ajan. Varsinaisessa pilotoinnissa, ja myös osittain koko pilotoinnin ajan, suurimmat haasteet liittyivät pH:n säädön epäonnistumisiin eri tekijöiden vuoksi.

Vastaavissa pilotoinneissa tulisi kiinnittää erityistä huomiota pH:n mittaukseen ja säätämiseen, koska anaerobisen mädätysprosessin mikrobien toiminta edellyttää vakaita olosuhteita. Jatkossa tapahtuvia mahdollisia vastaavia pilotointeja varten suositellaan useamman pH-mittauspisteen käyttöä, varsinkin reaktoreiden sisäisen pH:n jatkuvampi seuranta helpottaisi laitteiston operointia. pH:n mittaus toteutettiin Savon Sellulla vielä käyttämällä käsimittaria, jolla mittaus tapahtui reaktoreiden päältä eikä näin ollen välttämättä vastaa reaktoreiden todellista sisäistä pH:ta.

Syöttölinja jäättyi vallitsevien pakkasolosuhteiden vuoksi useamman kerran pilotoinnin aikana. Tämä haaste ratkaistiin rakentamalla pumpulle kylmää eristävä kotelo sekä kierrättämällä kuumaa lauhdevettä jatkuvasti purkuojan ja kontin välillä. Lauhdevesi sisälsi myös isompia partikkeleita, jotka syöttölinjaan päätyessään tukkivat syöttölinjan. Isompien partikkelien pääsy pohjaventtiilin estettiin asentamalla tiheällä verkolla varustettu kaukalo pohjaventtiilin ympärille. Pohjaventtiilejä jouduttiin vaihtamaan muutamia kertoja ennen kuin saatiin tilalle teflonista valmistettu, joka kesti lauhdeveden ominaisuuksia paremmin.

Näiden lisäksi haasteita aiheuttivat reaktoreiden vuotaminen ja yhden venttiilin rikkoutuminen kontin sisällä. Molemmat reaktorit vuotivat heti täyttövaiheessa, mutta reaktori 2:n vuoto tukkeutui jo yhdessä päivässä. Reaktori 1 vuoti vähän koko ylösajon ajan sekä varsinaisen koeajon ajan. Pääasiassa se ei aiheuttanut ongelmia, koska tulevan syötteiden määrä oli vuotoon nähden moninkertainen. Koeviikolla 3 reaktori 1 pääsi tyhjentymään alle puoleen, koska pumppaus oli pysähtynyt viikonlopun aikana. Tämän vuoksi reaktori 1 jouduttiin täyttämään uudelleen ympillä ja lauhdevedellä, mikä viivytti jonkin verran ylösajoa. Viidennellä koeviikolla oli venttiiliin syöpynyt reikä, josta pääsi suihkuamaan lauhdevettä konttiin, mikä pysäytti sähkölaitteet ja vaikutti reaktoreiden mikrobitoimintaan negatiivisesti.

Kokonaisuutena pilotointi oli haastavaa toteuttaa teknisten vaikeuksien ja talvisten olosuhteiden keskellä. Mikrobiologiaa ei saatu missään vaiheessa tasaisesti toimimaan, ja loppujen lopuksi prosessi jopa

kaatui. pH:n vaihtelut, syötön epätasaisuus ja muut tekniset viat aiheuttivat prosessiin häiriötekijöitä, jotka aiheuttivat prosessin epähyvinvoinnin. Toisaalta laitteisto oli ensimmäistä kertaa käytössä, joten jotain opittiin myös. Jatkoa ajatellen tulee reaktoreiden tiiveys tarkastaa sekä venttiilit vaihtaa myös haastavia vesiä kestäviksi ja syöttölinja varustaa jatkuvatoimisella pH-mittauksella. Myös pilot-laitteiston sijoittaminen pakkaskaudella halliin tai vastaavaan tilaan, lisää lämpötilan vakaana pitämistä. Lisäksi jatkossa tulee olla vähintään viisinkertainen tasausallas syötteen määrään nähden, jotta vettä on saatavilla myös tehtaan seisokkien aikana.

## 4. Stora Enson tehtaan jätevesien biometaanin tuottopotentialin selvitys

Stora Enso Oyj on uusiutuvien ratkaisujen tarjoaja pakkaus- ja biomateriaaleissa, sekä puutuotteissa ja paperissa. Stora Enso Oyj:n Varkauden tehtaalla valmistetaan valkaisematonta sellua ja pakkauskartonkia. Lisäksi Varkauden tehtaaseen kuuluvat, LVL-tehdas (viilupuun tuotantolinja) ja saha (Storaenso, 2018).

Stora Enso investoi Varkauden tehtaaseen vuonna 2015 noin 150 miljoonaa euroa. Hienopaperikone muunnettiin kraftlineria valmistavaksi kartonkikoneeksi. Uusiokuidun valmistus aloitettiin uudelleen ja tuotannossa siirryttiin kokonaan havusellun käyttöön. Tuotantokapasiteettia sellutehtaalla ja paperikoneella nostettiin n. 30 %. Lisäksi kokonaan uusi LVL-viilupuun tuotantolinja käynnistettiin kesällä 2016. Stora Enson Varkauden tehdas käyttää vuosittain noin 2 miljoonaa kuutiota puuta. Tehdas työllistää 400 työntekijää (Storaenso, 2018).

Varkauden tehtaan vuosittainen tuotantokapasiteetti:

- Havusellu 310 000 t
- Kartonki 390 000 t
- LVL-tehtaan viilupuut 100 000 m<sup>3</sup>
- Kuusisahatavaraa 120 000 m<sup>3</sup> (Storaenso, 2018).

Varkauden Stora Enson tehtaan jätevedet puhdistetaan biologisella puhdistamolla mekaanisesti ja biologisesti sekä tarvittaessa kemiallisesti. Mekaanisesti vettä puhdistetaan selkeyttimissä, esiselkeyttimessä vedestä poistetaan siinä olevaa helposti laskeutuvaa kiintoainetta esim. puukuitua, täyteaineita, lipeäsakkoja, kuorta ja purua yms. Jälkiselkeyttimessä poistetaan lammikosta poistuvaa kuollutta biomassaa (bioliete). Ennen selkeytystä puhdistettavan veden pH säädetään sopivaksi poltetun kalkin (CaO) tai rikkihapon avulla (Pakarinen, 2011).

Kemiallista saostusta kaksilinjaisella flotaatilaitoksella käytetään silloin, jos altaan puhdistustehokkuus ei ole riittävän hyvä fosforin ja orgaanisen aineen poistoon. Puhdistustehokkuutta heikentävät esimerkiksi sellutehtaan prosessihäiriöt, jotka kasvattavat puhdistamolle tulevia jätevesipäästöjä ja talviaika, jolloin lämpötilan lasku heikentää mikrobien toimintaa altaassa (Pakarinen, 2011).

Biologinen puhdistus tapahtuu puhdistamon altaissa elävien, luonnosta peräisin olevien pieneliöiden eli mikrobien avulla. Nämä pieneliöt käyttävät ravinnokseen vedessä olevaa orgaanista ainesta, jonka ne muuttavat vedeksi, hiilidioksidiksi ja lietteeksi. Puhdistus tapahtuu hevosenkengän mallisessa ilmastusaltaassa, joka on 7,5 ha rakennettu allas. Altaan tilavuus on 300 000 m<sup>3</sup> ja viipymä altaassa on noin 4 – 5 vuorokautta. Mikrobit tarvitsevat happea ja ravinteita toimiakseen tehokkaasti. Happea lisätään altaisiin pintailmaisimilla, jotta varmistetaan mikrobien riittävä hapen saanti. Ilmastusaltaassa pintailmastimia on 35 kappaletta (Pakarinen, 2011).

Ilmastusaltaasta vesi johdetaan jälkiselkeyttimeen, jossa veden sisältämä kiintoaine (kuollut biomassa) laskeutuu selkeyttimen pohjalle. Esi- ja jälkiselkeyttimiltä tuleva liete pumpataan tiivistämön kautta ruuvi-puristimelle, jossa se puristetaan niin kuivaksi, että sitä voidaan hyötyä käyttää materiaalina tai polttaa kuoren kanssa voimalaitoksessa. Stora Enson tehtaan puhdistettu vesi lasketaan Haukiveteen. Veden määrää ja laatua mitataan jatkuvasti. Tärkeimmät määritykset, joilla seurataan puhdistamon toimintaa ja veden laatua ovat: fosfori, typpi, kiintoaine, sekä kemiallinen (COD) ja biologinen hapenkulutus (BOD) (Pakarinen, 2011).

#### 4.1. RCF –sameasuodos jäteveden ja kuorimon jäteveden ominaisuudet

Stora Enson RCF-sameasuodos jätevettä (kierrätyskuitulaitoksen jätevesi) ja kuorimon jätevettä tutkittiin kemiallisten ja mikrobiologisten ominaisuuksien näkökulmasta toukokuussa 2016. Näytteitä kerättiin 17.-20.5.2016 ja 26.-28.5.2016 välisenä aikana puhdistamon henkilökunnan toimesta. Seuraavassa taulukossa (Taulukko 13) on esitetty jätevesien tarkka alkuainekoostumus sekä RCF-sameasuodokselle että kuorimon jätevedelle. Näytteet 1 ja 2 ovat Kuorimonjätevettä (näytteet otettu 18.5.2016 ja 19.5.2016), näytteet 3 ja 4 ovat RCF-sameasuodos jätevettä (näytteet otettu 18.5.2016 ja 19.5.2016).

Tuloksista havaitaan kuorimonjäteveden osalta (näytteet 1 ja 2), että näytteet sisälsivät jonkin verran typpeä ja fosforia. Ammoniumtypen osuus on vähäinen, joten todennäköisesti typpi on nitraattina. Kofaktoreista alumiinia, rautaa ja kalsiumia on jonkin verran, mutta UASB-tekniikan näkökulmasta ei riittävästi. Rauta eritoten tehostaa gra-



nulaatiota, kalsium on mikrobien kasvun kannalta tärkeä ravinne ja alumiini tehostaa mikrobien kasvua. Kuorimon jätevesi ei myöskään sisällä mitään inhiboivia aineita. Hivenaineista puutosta aiheuttavat boori, koboltti, kupari, nikkeli, sinkki, molybdeemi ja mangaani. Rikkiä ei kuorimon jätevesi juurikaan sisällä, sulfaattia löytyy muutaman sadan milligramman verran.

Vastaavasti RCF-sameasuodos jäteveden (näytteet 3 ja 4) koostumusta katsoessa havaitaan sen sisältävän jonkin verran fosforia ja typpeä. Typen osuus on korkeampaa luokkaa kuin kuorimon jäteveden kohdalla. Ammoniumtyppeä on vain vähän, joten todennäköisesti typpi valtaosallisesti nitraattina. Kofaktoreista kalsiumia on luonnostaan riittävästi, rautaa ja alumiinia tulisi lisätä. Hivenaineista puutosta aiheuttavat koboltti, kupari, sinkki, molybdeemi ja mangaani. Rikin osuus on hyvin samankaltainen kuin kuorimon jätevedessäkin, eli muutamia kymmeniä milligrammoja sulfaattia. Rikki ei ole kummassakaan vedessä inhiboivalla tasolla biokaasuprosessia ajatellen.

**Taulukko 13.** Stora Enson RCF-sameasuodoksen ja kuorimon jäteveden kemialliset ominaisuudet.

Määrittäminen:	Yksikkö	Näyte 1	Näyte 2	Näyte 3	Näyte 4
Kokonaisfosfori	mg/l	6,00	2,10	5,40	5,70
Kokonaistyppeä, Kjeldal	mg/l	16	7,6	31	34
Ammoniumtyppeä	mg/l	1,3	<1	2,5	2,8
Alumiini	mg/l	6,3	3,6	21	11
Arseeni	mg/l	0,0014	0,0029	0,0062	0,0044
Boori	mg/l	0,043	0,033	4,5	6,5
Koboltti	mg/l	0,0036	0,0032	0,0083	0,0061
Kadmium	mg/l	0,0006	0,00045	0,0021	0,0013
Kromi	mg/l	0,031	0,027	0,031	0,025
Kupari	mg/l	0,032	0,031	0,12	0,13
Lyijy	mg/l	0,0048	0,0052	0,041	0,039
Nikkeli	mg/l	0,042	0,056	0,028	0,022
Sinkki	mg/l	0,21	0,16	0,26	0,33
Elohopea	µg/l	0,11	0,055	0,29	0,34
Uraani	mg/l	<0,0005	<0,0005	0,0025	0,0025
Molybdeenin	mg/l	0,0043	0,0035	0,015	0,019
Mangaani	mg/l	0,94	0,54	0,9	0,85
Rauta	mg/l	9,3	6,7	3,3	2,3
Kalsium	mg/l	15	10	650	630
Magnesium	mg/l	6,3	4	20	20
Kalium	mg/l	27	17	25	26
Natrium	mg/l	7,7	7,4	250	290
Kloridi	mg/l	5,5	5,2	67	78
Sulfaatti	mg/l	360	87	150	170
Sulfidi	mg/l	~0,2	~0,2	<0,05	<0,05
Sulfitti	mg/l	~2,7	~0,6	~9,9	~9,9

Toukokuun keräilynäytteistä tehtiin lisäanalyysseja, selvittääkseen soveltuvatko jätevedet sellaisenaan biokaasun tuotantoon vai aiheuttavatko ne mahdollisesti häiriötekijöitä prosessiin. Kuorimon jäteveden orgaanisen aineen pitoisuus on korkea talvella, mutta se sisältää paljon heikosti hajoavia yhdisteitä, kuten esimerkiksi erilaisia happoja, jotka voivat inhiboida prosessia.

Jätevesien ominaisuuksia esiselvitettäessä kierrätyskuitulaitoksella muodostuva sameasuodos jätevesi osoittautui ominaisuuksiltaan parhaaksi syötteenä biokaasuprosessiin, koska sen COD-pitoisuus on noin 5 000 mg/l (Taulukko 14) eikä kyseinen jätevesi sisältänyt biokaasuntuotannon näkökulmasta haitallisia aineita. COD-pitoisuuden vaihtelet ovat kuitenkin suuria, sillä kierrätyskuitulaitosta ei ajeta jatkuvasti. Laitosta ylösajettaessa sameasuodoksen COD-pitoisuus on noin 1 400 mg/l ja muutaman päivän ajon jälkeen saavutetaan noin 4 000 mg/l taso. Muodostuessaan sameasuodos jäteveden lämpötila on noin 40 °C ja pH neutraalin tuntumassa, eikä se sisällä biokaasu prosessille haitallisia yhdisteitä eikä kemikaaleja. Sameasuodos ei kuitenkaan sisällä prosessille kaikkia tärkeitä ravinteita ja hivenaineita, joten ravinnesyöttö on oleellinen prosessin optimaalisen toiminnan kannalta.

Toinen esiselvityksessä esille noussut jätevesi oli kuorimon jätevesi. Kuorimon jäteveden COD-pitoisuus vaihtelee myös suuresti. Kesäaikaan kuorimon jäteveden COD-pitoisuus oli 1 000 mg/l, mutta erityisesti talvi aikaan otetuista näytteistä mitattiin jopa 9 000 mg/l. Kuorimon jäteveden huonona puolena biokaasu prosessin kannalta on sen sisältämät hapot ja muut haitalliset aineet sekä alhainen pH (Taulukko 14). Kuorimon jätevesi kuormittaa tehtaan omaa jäteveden puhdistamo toimintaa paljon.

**Taulukko 14.** Stora Enson jätevesien ominaisuuksien selvityksen tuloksia.

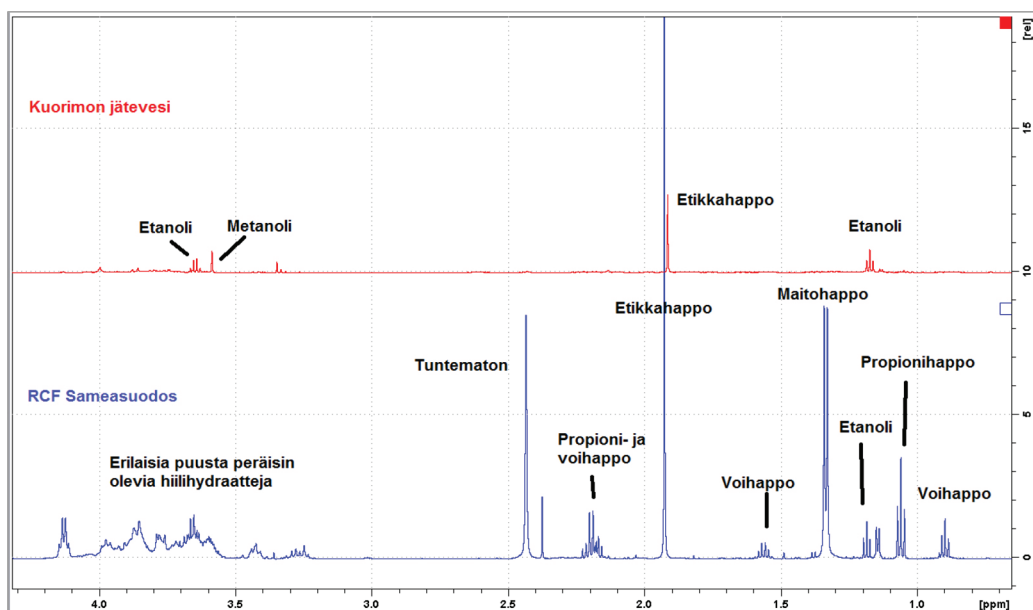
Jätevesi		2016						
		17.5.	18.5.	19.5.	20.5.	26.5.	27.5.	28.5.
pH	RCF-sameasuodos	6.52	6.68	6.69	6.95	6.89	6.52	6,75
	Kuorimon jätevesi	4.53	2.43	3.18	4.56	4.36	4.97	4,28
COD mg/l	RCF-sameasuodos	4 670	5 460	6 940	5 540	1 500	4 830	4 760
	Kuorimon jätevesi	1 170	1 040	305	163	4 490	546	5 230
Sulfaatti, mg/l	RCF-sameasuodos	130	120	130	140	90	30	0
	Kuorimon jätevesi	0	270	70	0	0	0	0
Sulfidi, mg/l	RCF-sameasuodos	1,5	1	0,8	0,9	1,1	1,6	1,4
	Kuorimon jätevesi	1,4	1,3	0,8	0,7	3,2	1,2	2,2
TN, mg/l	RCF-sameasuodos	29,5	32,5	25	40	21,5	26,9	23,1
	Kuorimon jätevesi	19,1	20,4	20,2	17,6	19,2	18	20

**Taulukko 14.** Stora Enson jätevesien ominaisuuksien selvityksen tuloksia. (jatkuu)

Jätevesi		2016						
		17.5.	18.5.	19.5.	20.5.	26.5.	27.5.	28.5.
NH <sub>4</sub> -N, mg/l	RCF-sameasuodos	16.1	15.2	14.9	14.1	9	26.4	19,1
	Kuorimon jätevesi	26.3	20.9	12.6	13.4	65.5	18.1	17,6
NO <sub>3</sub> -N, mg/l	RCF-sameasuodos	0,9	1,3	1,2	1,4	1,1	1,7	2
	Kuorimon jätevesi	1	1,5	1,7	1	4,5	1,8	2,3
TOC, mg/l	RCF-sameasuodos	1 671	1 908	2 285	1 883	642	1 788	1 608
	Kuorimon jätevesi	548	524	339	175	1 062	272	598

Taulukko 14 esittää kootusti myös rikin ja typen yhdisteet sekä orgaanisen hiilen. Niistä nähdään RCF-sameasuodoksen sisältävän sulfaattia noin sadan gramman luokkaa ja sulfidia milligramman luokkaa. Typpi on pääosin ammoniumtyyppinä ja orgaanisen hiilen määrä vaihtelee välillä 600-2 300 kyseisellä keräilyjaksolla. Kuorimon jäteveden kohdalla tilanne on hyvin samankaltainen, orgaanisen hiilen osuus vieläkin pienempi. Kuten jo aiemmin kerrottiin, talviaikaan voidaan kuorimon jätevedellä saavuttaa jopa liki 10 g/l COD arvoja.

Samoista näytteistä mitattiin myös ydinmagneettisen resonanssin (NMR, *nuclear magnetic resonance*) spektrit. NMR spektroskopian avulla voidaan selvittää nopeasti ja luotettavasti näytteeseen liuenneiden orgaanisten yhdisteiden kemiallinen luonne ja parhaassa tapauksessa myös tunnistaa näytteen komponentit sekä mitata joko yksittäisten aineiden tai rakenteeltaan samankaltaisten yhdisteiden (esim. aldehydit, aromaattiset yhdisteet, hiilihydraatit) määrä. Kuvassa 13 on verrattu kuorimon jätevedestä ja RCF sameasuodoksesta mitattuja <sup>1</sup>H NMR spektrejä keskenään samassa mittakaavassa (kalibroitu standardin signaali yhtä korkeaksi). Kuorimon jätevedessä on liuenneita orgaanisia aineita vain n. 2 – 5 % siitä määrästä mitä havaitaan RCF sameasuodoksessa. Spektrien perusteella RCF vesi sisältää erilaisia puusta liuenneita hiilihydraatteja (peräisin esim. hemisellusta) ja orgaanisia happoja, kuten etikka-, propioni-, voi- ja maitohappo.



**Kuva 13.** Tyypilliset  $^1\text{H}$  NMR spektrit kuorimon jätevedestä (ylempi) ja RCF sameasuodoksesta (alempi). Molemmissa spektreissä on sama mittakaava (standardia yhtä paljon). Spektreihin merkitty tunnistetut yksittäiset aineet.

## 4.2. Laboratorio koeajo Stora Enson jätevesillä

Laboratorio koeajo toteutettiin 7.9.2016 – 27.3.2017 välisenä aikana ja joulutauko pidettiin koeajoviikolla 15, 23.12.2016 – 2.1.2017. Laboratorio koeajo kesti yhteensä 27 viikkoa. Koeajon tarkoituksena oli tutkia jäteveden ominaisuuksien vaihtelun vaikutuksia orgaanisen kuorman (COD) leikkautumiseen. Lisäksi tavoitteena oli saada kokemuspäistä tietoa laitteiston toiminnasta, mikrobiologiasta ja jäteveden ominaisuuksien vaihtelusta sekä tuottaa mahdollisimman paljon biokaasua.

Prosessin käynnistykseen tarvittavat metaanintuottajabakteerit eli ympäristö otettiin Maaninnan Luonnonvarakeskuksen biokaasulaitoksen (Luke) käsittelyjäännyksestä. Kyseinen laitos käyttää syötteenä lehmänlannan lisäksi pieniä määriä peltobiomassoja ja laitokselle on vakiintunut erittäin vahva metaanintuottajapopulaatio. Prosessiin syötteenä käytettiin Stora Enson RCF-laitoksella muodostuvaa sameasuodos jätevettä. Ylösajetun prosessin viipymäaikana käytettiin 24 tuntia ja operointilämpötilana mesofiilistä lämpötila-aluetta (40 °C).

Ylösajo aloitettiin 7.9.2016, tarkempi ylösajon aikataulu on esitetty seuraavassa taulukossa (Taulukko 15). Reaktoriin 1 siirrettiin 20 %

reaktorin tehollisesta tilavuudesta ympäri eli bakteerisiirrosta ja reaktoriin 2, 10 %. Reaktorit täytettiin RCF-sameasuodos jätevedellä, johon oli lisätty tarvittavat hivenaineet. Reaktoreihin laitettiin sisäinen kierto ja lämmitys päälle vajaan viikon ajaksi, jotta mikrobipopulaatio tottuu uuteen kasvuympäristöönsä. Tämän jälkeen prosessi ajettiin hitaasti ylös neljän viikon aikana. Hitaalla ylösajolla varmistetaan mikrobien jatkuva tasainen kasvu ja monistuminen täytekappaleiden pinnalla.

Koeajoon otettiin mukaan Varkauden tehtaan kuorimon jätevesi koeajoviikolla 21. Kuorimon jätevesi lisättiin prosessiin vaihteittain siten, että aluksi 10 % syöttestä oli kuorimon jätevettä ja loput RCF-sameasuodosta. Määrää lisättiin 10 %:lla joka viikko, niin kauan kuin prosessi pysyi vakaana ja tehokkaana.

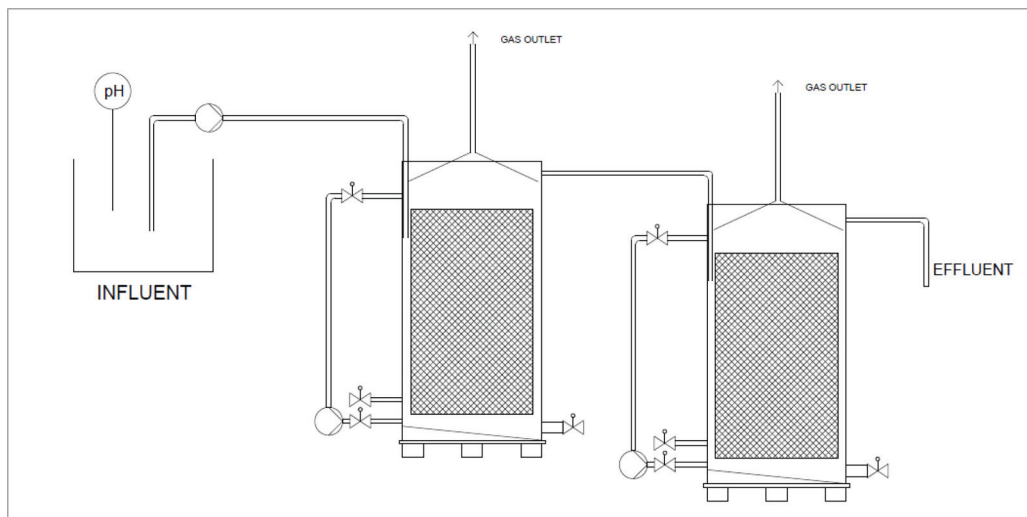
**Taulukko 15.** Stora Enson laboratorioskoeajon ylösajon aikataulu.

Koeajoviikko	Päivämäärä	Syöttö, l/d	Viipymäaika, h	kgCOD/Rm <sup>3</sup> /d
1	19.9.2016	1.35	480.00	0.25
1	20.9.2016	2.70	240.00	0.50
1	21.9.2016	4.05	160.00	0.75
1	22.9.2016	5.40	120.00	1.00
1	23.9.2016	6.75	96.00	1.25
2	26.9.2016	8.10	80.00	1.50
2	27.9.2016	9.45	68.57	1.75
2	28.9.2016	10.80	60.00	2.00
2	29.9.2016	12.15	53.33	2.25
2	30.9.2016	13.50	48.00	2.50
3	3.10.2016	14.85	43.64	2.75
3	4.10.2016	16.20	40.00	3.00
3	5.10.2016	17.55	36.92	3.25
3	6.10.2016	18.90	34.29	3.50
3	7.10.2016	20.25	32.00	3.75
4	10.10.2016	21.60	30.00	4.00
4	11.10.2016	22.95	28.24	4.25
4	12.10.2016	24.30	26.67	4.50
4	13.10.2016	25.65	25.26	4.75
4	14.10.2016	27.00	24.00	5.00

### 4.3. Stora Enson laboratoriokoelaitteiston kuvaus ja toimintaperiaate

Stora Enson laboratorio koeajossa käytettiin UASB-teknologiaan perustuvaa kaksivaiheista koelaitteistoa. Kuva 14 esittää käytettyä laitteistoa eri yksiköineen. Kaksivaiheisella UASB-teknologiaan perustuvalla laitteistolla on mahdollista poistaa orgaanista ainesta (COD) biokaasua tuottaen.

Laboratoriomittakaavan täytekappalekolonnireaktori on 2-vaiheinen eli se koostuu kahdesta täysin identtisestä reaktorista sekä influentti ja effluentti tankista (Kuva 14). Molemmissa reaktoreissa on kaasuneste-kiinteä -erottimet, sisäinen kierto pumpulla, reaktorin ulkoinen lämmitys ja nesteen tehollinen tilavuus 27 litraa. Reaktoreissa käytetyt täytekappaleet ovat polypropeeni muovia (Kuva 15). Muodostuneet kaasut kerättiin talteen erillisiin kaasunkeräyspusseihin ja analysoitiin koostumuksen ja tilavuuden suhteen.



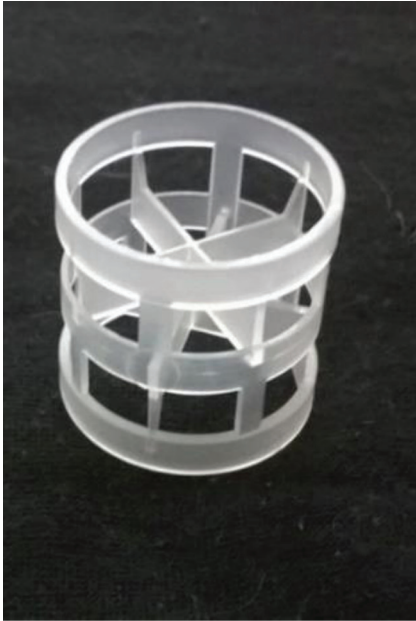
**Kuva 14.** Prosessikaavio Stora Enson laboratoriokoeajossa käytetystä laitteistosta.

UASB-teknologiaan perustuva laitteisto sisältää seuraavat yksiköt tehvävineen:

1. Influentti tankki (100 l), jossa pH:n säätö (tarvittaessa lipeällä) ja ravinteiden ja hivenaineiden lisääminen (jatkuva sekoitus).
2. Reaktori 1 (R1) (tehollinen tilavuus 27 l), jossa tapahtuu biokaasun muodostuminen orgaanisesta hiilestä (80 % hiilen poisto). Toimiva-

na mikrobikantana metaanintuottajamikrobit. Reaktori lieriön mallinen, jossa harmaalle alueelle pakattu häkkiin täytekapaleita.

3. Reaktori 2 (R2) (tehollinen tilavuus 27 l), joka varmentaa reaktorin yhden toimintaa, täysin identtinen ensimmäisen reaktorin kanssa.



**Kuva 15.** Reaktorissa käytettävä polypropeenimuovinen täytekapale (Kuva: Antti Koskenlahti).



**Kuva 16.** Stora Enson laboratorio koeajolaitteisto (Kuva: Antti Koskenlahti).

Kuva 16 esittää Stora Enson laboratoriokoeajossa käytettyä laitteistoa. Syöte pumpattiin influenttitankista reaktorin 1 puolen välin syvyyteen. Reaktoreissa oli sisäinen kierto, joka oli järjestetty letkupumpulla, jolla jätevesi pumpattiin reaktorin yläosasta reaktorin alaosaan. Näin saadaan aikaan jäteveden liike reaktorissa alhaalta ylös, jolloin jätevesi saadaan hyvään kontaktiin lietepedissä olevien mikrobien kanssa. Samalla saadaan aikaan sekoitusta, jolla autetaan lietepetiin muodostuneiden kaasukuplien irtoamista, ohjataan jätevettä lietepeitiin koko ajan uudelleen ja estetään suspendoituneiden kiintoaineiden akkumuloitumista. Sisäisellä kierrolla saadaan prosessiin tehokkuutta ja vakautta. Reaktorissa muodostuneet kaasukuplat kerätään talteen kaasupusseihin reaktorin yläosassa olevalla kaasu-neste-kiinteä -erottimella. Reaktorissa 1 käsitelty jätevesi poistuu ylivuotona reaktorin 2 puoliväliin. Reaktori 2 toimii samalla tavalla kuin reaktori 1 ja reaktorista 2 käsitelty jätevesi poistuu ylivuotona effluenttitankkiin.



Täytekappalekolonnireaktorin anaerobisesta prosessista seurattiin päivittäin pH:ta, sekä lämpötilaa. Prosessista otettiin näytteet analyysijä varten influentista, reaktorin 1 ja reaktorin 2 puolivälistä sekä effluentista. COD, TOC (*Total Organic Carbon*) ja pH määritykset tehtiin prosessista kolme kertaa viikossa. Influentista, reaktorista 1 ja reaktorista 2 otetuista näytteistä tehtiin alkaliteetti, sulfaatti, fosfaatti, kokonaisfosfori ja ammonium typpi määritykset kerran viikossa. VFA määritykset tehtiin pelkästään reaktoreista 1 ja 2. Influentista ja effluentista tehtiin partikkelijakauma määritykset kerran viikossa.

Laboratoriomittakaavan täytekappalekolonnireaktorin prosessin olosuhteita seurattiin myös ulkoisesti. Reaktorit olivat kattamattomia, joten niiden nestepintaan muodostuvia seoksia pystyttiin seuraamaan. Reaktoreiden nestepinnalle muodostui kiinteää seosta, joka poistettiin, ettei se tukkisi ylivuotoputkia. Ylivuotoputkia puhdistettiin noin kuukauden välein, ettei niihin kertynyt liikaa kiintoaineita.

Prosessissa muodostuneet kaasut kerättiin kaasunkeräyspusseihin. Kaasut mitattiin kolmesti viikossa GA2000PLUS-analysaattorilla. Analysaattori mittaa biokaasusta metaanin ja hiilidioksidin infrapunavalon absorboimiskyvyn perusteella tilavuusprosentteina sekä hapen, rikkivedyn ja muiden kaasujen summamäärän sähkökemiallisella kennolla. Muodostuneen kaasun määrä mitattiin tilavuuden mittasäiliöllä, mihin kaasu ohjattiin analysaattorilta.

#### 4.4. Stora Enson laboratorion koeajon tulokset

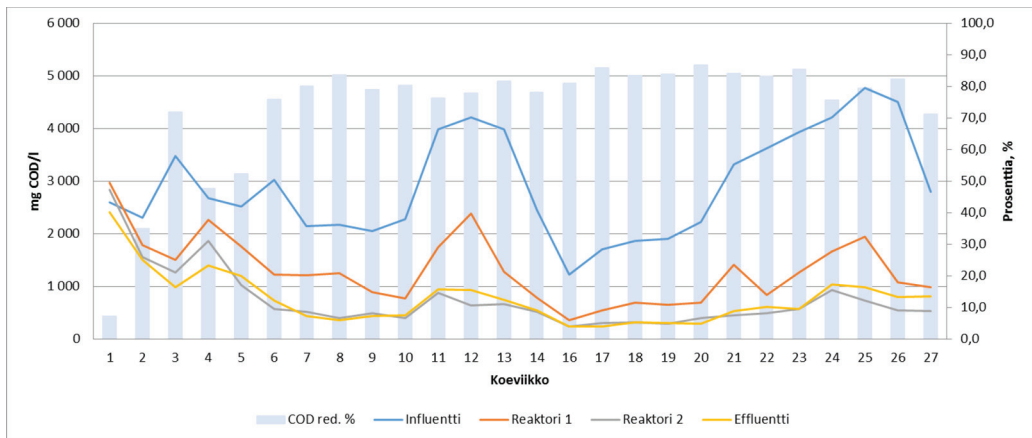
Laboratorion koeajo toteutettiin 19.9.2016 – 27.3.2017 välisenä aikana. Koeajo kesti yhteensä 27 viikkoa, joista koeajoviikolla 15 pidettiin joulutauko. Prosessin olosuhteet pysyivät hyvin tasapainossa ensimmäiset 20 viikkoa, jolloin prosessiin syötettiin ainoastaan kierrätyskuitulaitoksella muodostuvaa sameasuodos jätevettä. Kun mukaan otettiin kuorimon jätevettä, alkoi esiintyä syöttöhäiriöitä letkujen tukkeuduttua. Kuorimon jätevesi alkoi inhiboida prosessia, kun sitä oli 30 % syötteen määrästä. Lisäksi syötteen pH:ta säädettiin lipeällä, kun happamampi kuorimon jätevesi otettiin mukaan koeajoon. Koeajon tarkoituksena oli saada mahdollisimman tehokas COD:n poisto ja muodostaa mahdollisimman paljon metaanipitoista biokaasua. Koeviikkokohtaiset metaanintuottavuudet ovat esitetty seuraavassa kuvassa (Kuva 17) koeviikosta 2 eteenpäin. Kuvaajassa vasemmalta luetaan syötetyn

COD:n määrä koeviikko kohtaisesti ja oikealta saavutettu metaanintuottopotentiali koeviikon syötteestä keskiarvotuloksin. Kuvaajasta tulee huomioida, että ylösajoa on kestänyt viikot 2 – 4 sekä viikot 16 – 18, sekä joulutauko oli viikolla 15 jolloin syöttö oli pienellä 8,75 l/d virtaamalla (HRT = 74 h). Yhtä vesierää syötettiin prosessiin aina kolmen viikon ajan, josta saadaan eroavuus syötteen COD-pitoisuuteen. Metaanin tuottavuus koeajossa oli keskimäärin 0,25 Nm<sup>3</sup> CH<sub>4</sub>/kg COD, joka on melko korkeaa luokkaa. Kaasuntuottavuuden piikki viikon 15 kohdalla johtuu pienestä syötöstä joulutauon aikana.



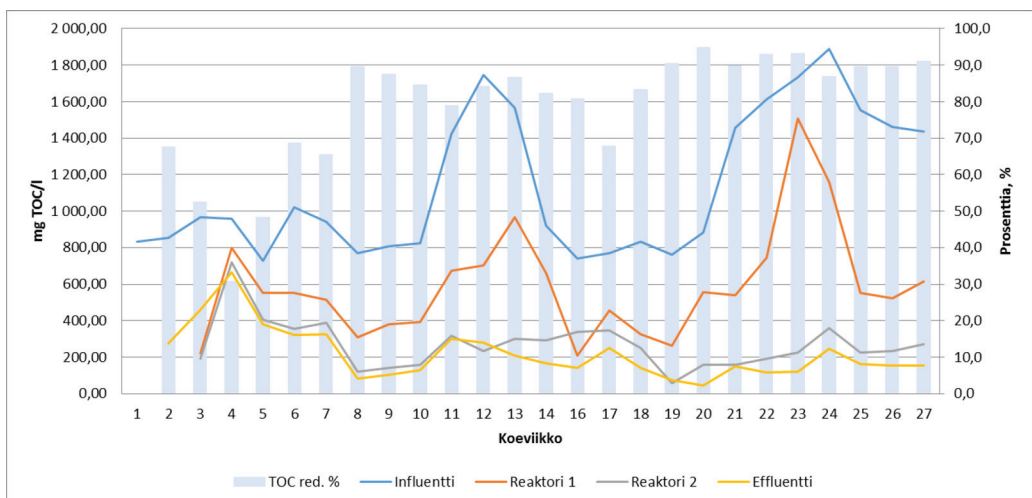
**Kuva 17.** Metaanintuottopotentiali Stora Enson laboratorion koeajosta keskiarvotuloksin.

COD- ja TOC-pitoisuutta mitattiin kolme kertaa viikossa. Kuva 18 esittää COD-pitoisuudet kolmelta mittaukselta keskiarvotuloksin koeviikko kohtaisesti sekä COD-reduktion. Prosessia ajettiin ylös ensimmäiset 4 viikkoa, jonka jälkeen COD-reduktio pysyi 80 % tasolla. COD poisto tapahtui pääasiassa reaktorissa 1 ja reaktori 2 oli varmistamassa COD:n leikkautumista. Reaktori 1 poisti COD:ia välillä niin paljon, ettei riittävästi orgaanista ainetta sisältävää jätevettä riittänyt reaktorille 2, joka heikensi sen mikrobiologista toimintaa.



**Kuva 18.** Stora Enson laboratorio koeajon koeviikko kohtaiset COD-pitoisuudet ja kokonaisreduktio.

Kokonaisorgaanisen hiilen määrää (TOC) mitattiin kolmesta eri syvyydestä molemmista reaktoreista kolme kertaa viikossa. Näytteet otettiin reaktorin seinän vierestä aivan pinnan tuntumasta, puolivälistä tätekappaleiden kohdalta ja pohjalta lietepedistä. Lisäksi analysoitiin kolmesti viikossa myös influentti ja effluentti näytteet. Kuva 19 osoittaa viikkokeskiarvo tulokset mittauksista. Tuloksista nähdään, että reduktiot ovat koeviikosta 8 alkaen 90 prosentin luokkaa sekä effluentin TOC-pitoisuus on todella alhainen eli prosessi on todella hyvin hyödyntänyt syötteen orgaanisen hiilen muuntaen sen metaaniksi.



**Kuva 19.** Stora Enson laboratorio koeajon koeviikko kohtaiset TOC-pitoisuudet ja kokonaisreduktiot.

Taulukko 16 esittää TOC-tulokset eri syvyyksiltä. Tuloksista voidaan päätellä, että prosessin saadessa liian vähän orgaanista ainesta pinnalla oleva TOC-pitoisuus on pienempi kuin pohjalla. Reaktorissa 2 TOC-pitoisuudet ylösajon jälkeen ovat olleet pienemmät reaktorin pinnalla ja puolivälissä kuin pohjalla. Anaerobisen prosessin toimiessa optimaalisesti ovat TOC-pitoisuudet yhtä suuret eri syvyyksissä. Tämä johtuu reaktoreissa olevasta lietteestä, jota muodostuu mikrobien toiminnasta. Muodostunut liete painuu pääasiassa pohjalle, mutta osa siitä on kelluvaa ja nousee reaktoreiden pinnalle. Myös sisäinen kierto nostaa lietettä osittain ylöspäin mikrobien ravinnoksi. Kun prosessissa muodostuu paljon lietettä, reaktorin pinnalle muodostuu lietekeho, joka näkyy TOC-pitoisuudessa.

**Taulukko 16.** TOC-tulokset Stora Enson koeajon reaktoreiden eri syvyyksiltä.

Koeajoviikko	R1 pinta	R1 puoliväli	R1 pohja	R2 pinta	R2 puoliväli	R2 pohja
4	790.8	788.8	819.3	706.4	710.9	743.5
5	577.1	542.0	538.6	363.2	386.0	461.5
6	566.0	554.5	530.6	341.4	325.5	392.6
7	41.3	499.9	561.5	322.4	309.6	528.5
8	212.0	235.3	484.8	116.4	84.1	155.8
9	284.7	435.8	418.2	127.9	104.0	186.5
10	255.4	317.8	607.2	122.6	124.2	228.4
11	611.7	674.1	732.8	293.4	263.3	401.5
12	547.7	695.7	589.4	228.3	213.2	261.3
13	674.3	973.5	871.6	207.1	203.1	487.2
14	573.1	719.9	695.1	191.3	175.6	515.7
15	Joulutauko					
16	66.6	76.5	476.0	7.5	144.5	333.3
17	30.3	344.1	714.3	213.8	242.4	578.0
18	248.2	253.5	474.4	157.7	146.5	449.0
19	157.5	202.1	432.6	22.1	50.6	102.7
20	522.2	527.6	620.9	65.2	69.8	339.2
21	541.5	572.4	508.1	132.7	129.2	207.9
22	599.4	876.6	755.2	140.1	131.1	303.2
23	1476.4	1430.0	1617.4	123.5	140.0	406.2
24	1106.4	1172.7	1196.9	280.7	276.4	524.1
25	538.3	529.8	593.5	183.1	178.2	308.9
26	508.3	493.8	567.9	154.9	211.5	339.9
27	548.1	582.0	677.1	227.8	278.3	199.2

Prosessin fosforin ja ammoniumtyypen määrät vaihtelivat suuresti prosessin tilan mukaan. Kokonaisfosfori sisältää kaiken näytteessä olevan fosforin riippumatta missä muodossa se esiintyy; osa voi olla fosfaattina ja osa muina fosforin yhdisteinä. Se kertoo siis yhdisteisiin sitoutuneen fosforin määrän, mutta itse yhdisteitä ei tunnisteta.

Fosforipitoisuus nousi, kun anaerobiprosessi oli tehokkaimmillaan. Fosforin nousu meni rinnassaan lietteen muodostumisen kanssa, fosforia varastoituu lietteeseen ja anaerobiprosessi muodostaa jonkin verran lietettä toimiessaan hyvin. Ammoniumtypen kohdalla käy sama ilmiö. Typpipitoisuudet nousivat proteiinien pilkkoutumisen vaikutuksesta. Tulokset on esitetty alla olevassa taulukossa (Taulukko 17), joista nähdään fosforin ja ammoniumtypen nousua tapahtuvan reaktorissa 1 viikosta 12 alkaen. Samaisella viikolla on myös syötteen orgaanisen aineen osuus korkeimmillaan (Kuva 19).

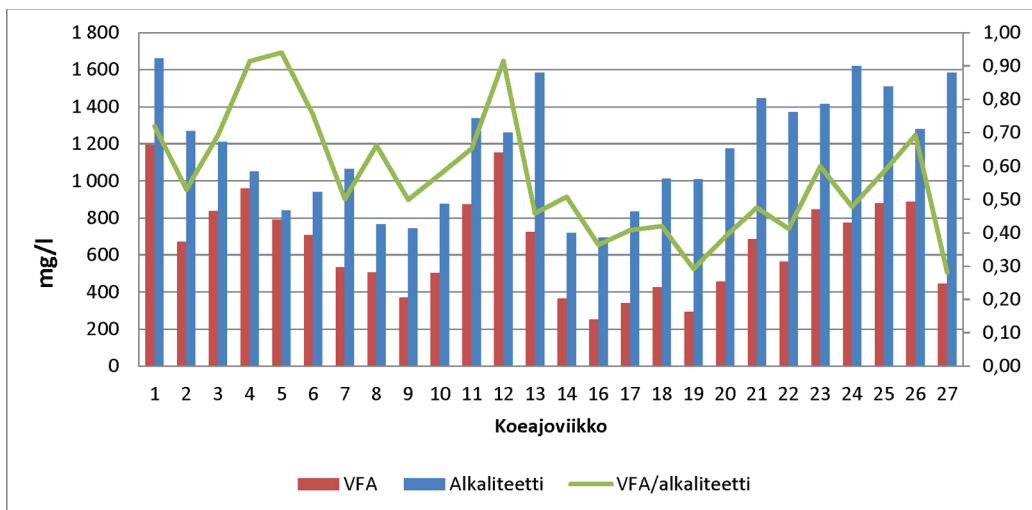
**Taulukko 17.** Stora Enson laboratorio koeajon kokonaisfosforin ja ammoniumtypen pitoisuudet.

Koeviikko	Kokonaisfosfori, mg/l			Ammoniumtyppi, mg/l		
	Influentti	Reaktori 1	Reaktori 2	Influentti	Reaktori 1	Reaktori 2
2	2.11	3.73	4,24	11.80	53.90	
3	2.05	1.80	2,39	9.80	14.10	31,5
4	2.64	4.88	2,96	9.20	19.20	15,3
5	1.62	1.96	1,76	8.10	11.55	10,05
6	1.88	1.00	0,82	7.50	12.15	8,85
7	2.30	3.45	2,38	9.60	36.45	17,25
8	1.96	1.20	0,94	8.30	9.60	8,25
9	1.93	1.89	1,49	9.40	12.50	9,8
10	3.20	1.80	1,13	13.50	13.00	8,2
11	5.00	8.16	2,8	17.90	31.70	12,5
12	5.02	28.80	2,86	17.40	157.05	18,4
13	5.08	30.80	3,31	22.30	152.40	15,6
14	1.69	23.84	1,63	5.50	111.60	12,9
16	1.70	1.74	1,84	7.80	22.40	24
17	2.49	1.68	1,40	11.00	15.90	17,1
18	2.82	2.56	1,66	12.60	18.00	15,4
19	2.79	3.46	2,16	11.70	18.60	14,9
20	2.91	24.00	1,79	35.60	175.00	10,9
21	7.05	5.35	1,70	43.00	26.50	10,4
22	6.10	7.80	2,43	42.50	38.50	16,1
23	6.60	5.15	2,23	44.50	30.00	9,8
24	7.20	12.05	3,6	54.50	70.00	15,8
25	5.70	6.00	4,75	44.00	32.50	19,6
26	9.65	8.40	12,7	49.00	56.50	20,1
27	12.85	28.58	11,11	49.00	134.25	37,45

Koeajon aikana seurattiin reaktoreiden alkaliteetti- ja VFA-arvoja, menetelmien tarkempi kuvaus kerrottiin luvussa 3.4. Anaerobiprosessissa olevat metanogeeniset bakteerit käyttävät haihtuvia rasvahappoja ravinnokseen biokaasua tuottaen, joten haihtuvien rasvahappojen määrän seuraaminen on tärkeää. Haihtuvia rasvahappoja ei kuitenkaan saa olla liikaa, sillä se lisäisi prosessin happamuutta, laskisi pH-arvoa ja inhiboisi prosessia. VFA:n ja alkaliteetin suhdearvoa seuraamalla voidaan huomata prosessin muutokset ennen kuin häiriintynyt pro-

sessi on vaikuttanut pH-arvoon. Kyseinen suhdeluku kertoo myös orgaanisesta kuormituksesta. Hyvin toimivassa UASB-reaktorissa VFA:n optimi taso vaihtelee välillä 300 – 800 mg/l ja alkaliteetin välillä 500 – 1 350 mg CaCO<sub>3</sub>/l, kun orgaanisena kuormituksena on 1 500 g/COD/m<sup>3</sup>/d.

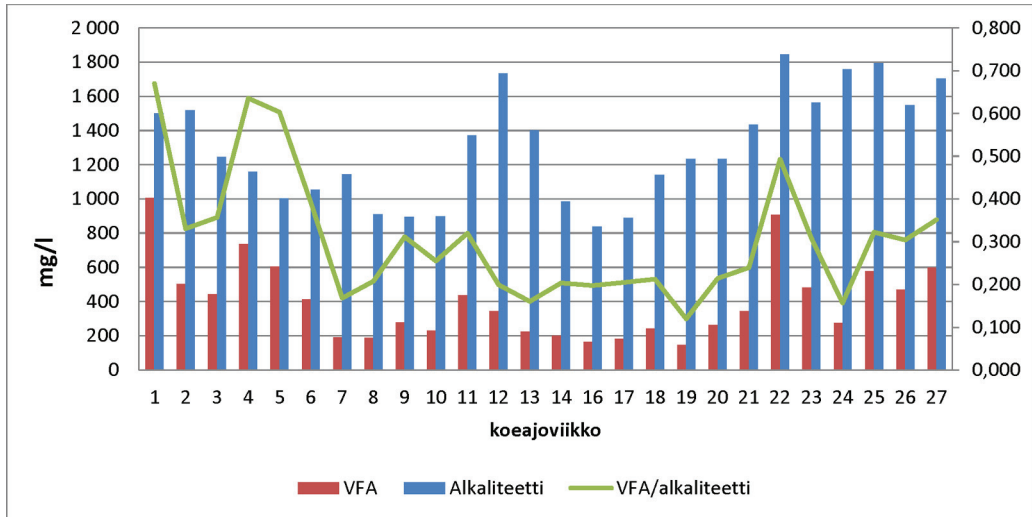
Alkaliteetti- ja VFA-mittauksia tehtiin prosessista pääasiassa kerran viikossa ja tarvittaessa useammin. Reaktoreiden 1 ja 2 VFA, alkaliteetti ja niiden suhdeluku on esitetty alla olevissa kuvissa (Kuva 20 ja Kuva 21). Reaktori 1 VFA-pitoisuus ei pysynyt vakiona syötteen laadun vaihteluiden takia. Kun syötteen COD-pitoisuus oli tavallista korkeampi, se näkyi VFA-pitoisuuden ja suhdeluvun nousuna. Prosessi kuitenkin mukautuu muutokseen nopeasti ja pystyy jo kahden viikon jälkeen käsittelemään korkeampaa kuormitusta. Reaktorin 2 VFA pitoisuus pysyi suhteellisen tasaisena koko koeajon ajan. Reaktori 1 käytti suurimman osan COD:sta, jolloin reaktorin 2 mikrobeille ei jäänyt riittävästi ravintoa.



**Kuva 20.** Stora Enson laboratorio koeajon reaktori 1 VFA- ja alkaliteetipitoisuudet sekä niiden suhdeluku.

Kuva 20 osoittaa, että koko koeajon ajan oli orgaaninen kuormitus oikeaa luokkaa. Optimaalinen suhdeluku metsäteollisuuden jätevesien anaerobiselle käsittelylle on 0,6 – 0,8. Lisäksi prosessin alkaliteetti oli aina huomattavasti suurempi kuin VFA. Tämä kertoo, että syöte oli hyvin puskuroituvaa, mikrobiologinen prosessi toimi tehokkaasti ja nosti alkaliteetin osuutta. Sisäinen kierto vahvistaa vielä alkaliteetin tasoa, kun mikrobiologia toimii, metanogeenien aineenvaihdunnan ansiosta hiilidioksidi, bikarbonaatit ja ammoniakki nousevat prosessissa.

Kuva 21 osoittaa reaktorin kahden vastaavat mittaukset. Tuloksista nähdään, miten ensimmäinen reaktori on leikannut jo valtaosan orgaanisesta kuormasta ja suhdeluku pysyttelee 0,3 tuntumassa. Tulokset myös osoittavat, että mikrobiologia pystyy toimimaan pienemmällä orgaanisen aineen määrällä prosessin kaatumatta. Reaktori kahden tehtävä on varmistaa metaanintuottopotentiaalia.



**Kuva 21.** Stora Enson laboratorio koeajon reaktori 2 VFA- ja alkaliteettipitoisuudet sekä niiden suhdeluku.

Vastaavasta koesarjasta tehtyjen NMR-mittausten perusteella influentti sisältää tyypillisesti erilaisia orgaanisia happoa (muurahais-, etikka-, propioni-, voi- ja maitohappo) 10 – 20 mM pitoisuutena ja hyvin pieniä määriä metanolia sekä etanolia. Prosessin aikana suurin osa näistä aineista muutetaan metaaniksi ja tyypillisesti effluentti sisältää vain alle 1/10 alkuperäisestä määrästä etikka- ja propionihappoja.

Stora Enson RCF-sameasuodosjätevedellä ja kuorimonjätevedellä tehtiin vielä toinen koeajo, jossa testattiin entsyymien vaikutusta kuorimonjäteveden sisältämien haitallisten komponenttien hajoamiseen. Koeajossa testattiin kahta erilaista entsyymiä, toista viiden viikon ja toista neljän viikon ajan (Taulukko 18). Tämän jälkeen entsyymi jätettiin koeajosta pois ja kuorimon jäteveden osuutta tietoisesti kasvatettiin influentin virtaamasta. Tällä koeasettelulla pyrittiin tietoisesti kaatamaan mikrobiologinen prosessi ja toisaalta haettiin referenssiä COD:n syötön raja-arvoille. Kuorimonjätevesi oli otettu tehtaalta syksyllä 2017 eli se ei ollut edustavinta COD-kuorman suhteen. COD-pitoisuus on suurin talviaikaan kuorimon jätevedessä. Koeajolla haettiin

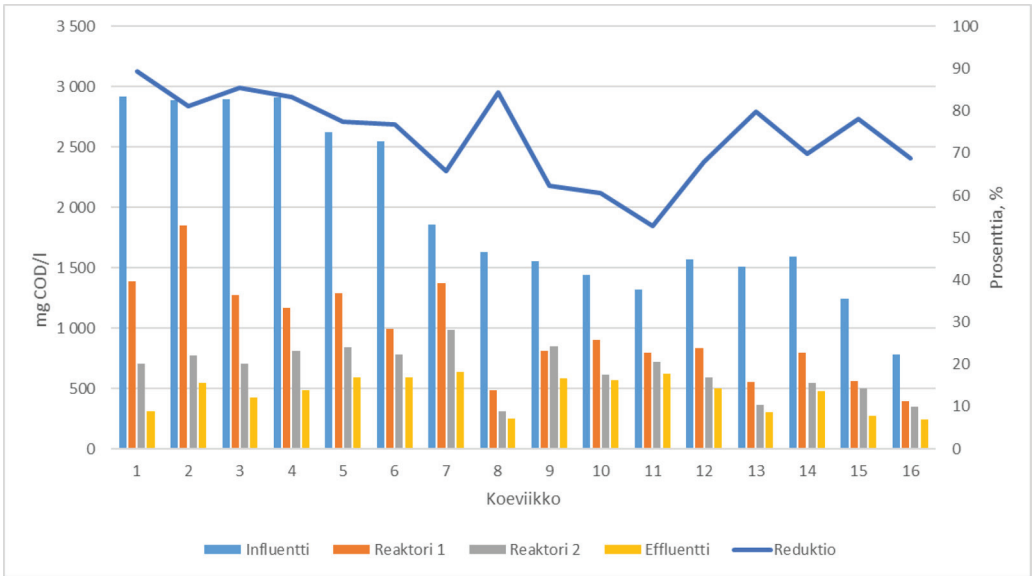


raja-arvoa pienimmälle COD-kuormalle, jolloin prosessin mikrobiologia vielä toimii. Koeajon influentin virtaaman osuus ja toteutus on esitetty alla olevassa taulukossa.

**Taulukko 18.** Stora Enson jäteveden laboratorio koeajo entsyymeillä.

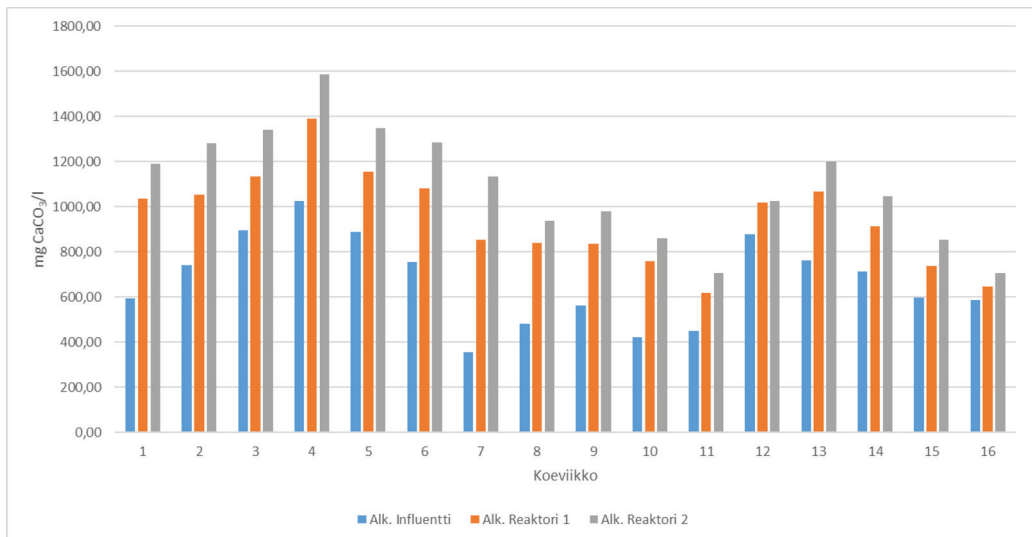
Koeviikko	RCF:n osuus	Kuorimon-jv:n osuus	Entsyymi Forci001	Entsyymi Forci006
Koeviikko 1-5	70 %	30 %	x	
Koeviikko 6-9	70 %	30 %		x
Koeviikko 10-12	70 %	30 %		
Koeviikko 13	60 %	40 %		
Koeviikko 14	50 %	50 %		
Koeviikko 15-16	40 %	60 %		

Kuva 22 osoittaa COD-pitoisuudet eri prosessi vaiheista koeajon ajalta. Kun verrataan influentin COD-tasoa, havaitaan sen tippuvan systemaattisesti koeviikosta 7 eteenpäin. Tämä johtuu laimeamman kuorimon jäteveden osuuden kasvattamisesta. Lisäksi yhtä RCF:n erää syötettiin aina kolme viikkoa, jonka COD-tasojen eroavuus näkyy tuloksissa. Kuitenkin prosessi on pystynyt koko ajan leikkaamaan 80 % syötteen COD-pitoisuudesta. Tämä tarkoittaa, että prosessin mikrobiologia on toiminut tehokkaasti myös pienellä orgaanisen aineen virtaamalla.



**Kuva 22.** Stora Enson laboratorion toisen koeajon COD-pitoisuudet prosessin eri vaiheista sekä COD-reduktio.

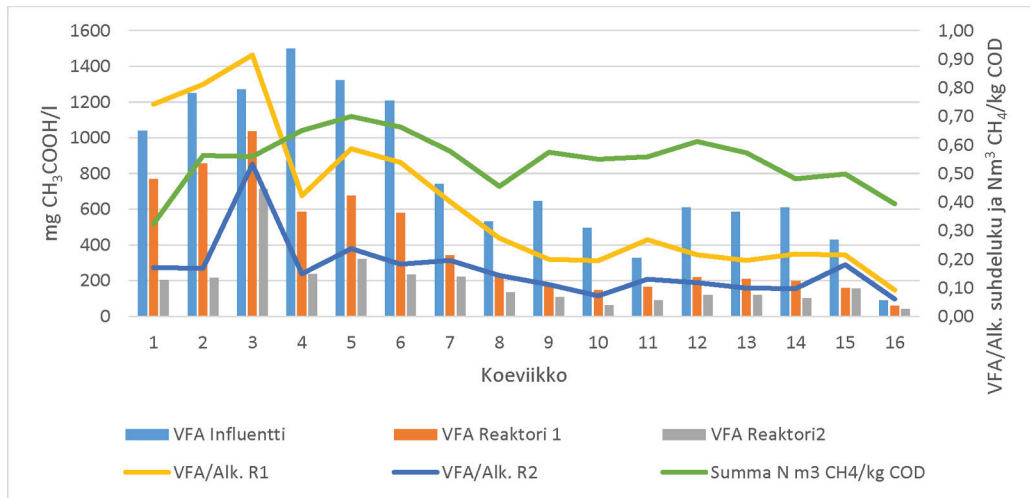
Koeajosta tarkkailtiin myös alkaliteettitasoja sekä syötteestä että reaktoreista. Tunnetusti UASB-teknologiassa sisäinen kierto nostattaa purkurikapasiteettiä, sillä metanogeenien aktiivisuus lisää prosessiin hiilidioksidin, bikarbonaattien ja ammoniakin määrää. Tulokset alkaliteettimäärytyksistä ovat esitetty seuraavassa kuvassa (Kuva 23). Kuvas- ta nähdään että, alkaliteetti kasvaa tasaisesti joka viikon osalta, ollen matalin syötteessä ja kasvaen noin 40 % reaktori yhdessä ja vielä hie- man lisää jälkimmäisessä reaktorissa. Lisäksi tuloksista nähdään, että RCF:n osuuden ollessa 70 % tulovirtaamasta, on alkaliteetti korkeam- malla tasolla influentissa. Alkaliteettiin vaikuttaa suoraan myös RCF:n ominaisuuksien vaihtelu eri vesi erissä sekä happaman kuorimon jäte- veden osuuden kasvattaminen.



**Kuva 23.** Stora Enson laboratorio toisen koeajon alkaliteetin vertailu influenttiin ja reaktoreiden väliltä.

Vaikka veden COD-taso oli alhaisempi, oli metaanintuottopotentiaali ensimmäiseen koeajoon verrattuna korkeampi. Seuraavassa kuvassa (Kuva 24) kaasuntuottavuus on esitetty vihreällä käyrällä. Tuottavuus asettuu tasolle  $0,5 \text{ Nm}^3 \text{ CH}_4/\text{kg COD}$  eli tuplasti enemmän ensimmäiseen koeajoon verrattuna. Tämän todennäköisesti mahdollistavat entsyymit. Kaasuntuottavuus ei kuitenkaan merkittävästi tipu niiden jäädessä pois koeajosta eli viikosta 10 eteenpäin. Tämän mahdollisesti selittää entsyymien kyky akkumuloitua täytekappaleisiin ja kyvyk- kyys toisaalta monistaa itseään ja toisaalta olla kuitenkin kulumatta ja huuhtoutumatta ulos prosessista.

Alla esitetyssä kuvassa on lisäksi esitetty influentin ja reaktoreiden VFA:n osuudet. Silloin kun metaanintuottaja bakteerit pystyvät hyödyntämään kaikki prosessissa muodostuvat hapot biokaasua tuottaen, toimii prosessi tehokkaasti. Haihtuvat rasvahapot eivät tässä koeajossa olleet ongelmana. Lisäksi VFA/alkaliteetti suhdeluku on pysytellyt hyvin alhaisella tasolla koeajon alkuvaiheita lukuun ottamatta.



**Kuva 24.** Stora Enson laboratorion toisen koeajon VFA:n pitoisuudet prosessin eri vaiheista sekä VFA/alkaliteetti suhdeluvut ja metaanintuottopotentiali.

Laboratorion koeajon lopetuksessa on tutkittu muodostunut liete ja suodos EDXRF/TXRF:lla. Taulukko 19 esittää tulokset mittauksista kuiva-aineena ja niistä nähdään, että kaikki raskasmetallit ovat saostuneet saostumaan, suodoksessa ei juurikaan raskasmetalleja ole. Tämä tarkoittaa tuloksena, että jätevedestä saadaan raskasmetallit saostettua UASB-teknologian avulla pois. Erityisesti kadmium on metsäteollisuudessa merkittävä tiukan raja-arvon takia. Suodoksessa kadmiumia ei ole ollenkaan, ja osuus saostumassakin on vähäinen. Reaktoreiden välillä ei ole havaittavissa merkittäviä eroja, pitoisuudet ensimmäisessä reaktorissa ovat hieman korkeammat, mikä on oletettavaa sen poistessa valtaosan orgaanisesta aineesta. Jälkimmäisen reaktorin toiminta vain varmistaa ensimmäistä ja muodostuvan lietteen osuus on huomattavasti alhaisempi. Rikin ja kalsiumin osuudet ovat suurimmat, jotka tulevat suoraan jäteveden mukana. Keskimäärin lietettä muodostui 1,2 kg/kg COD:ia.

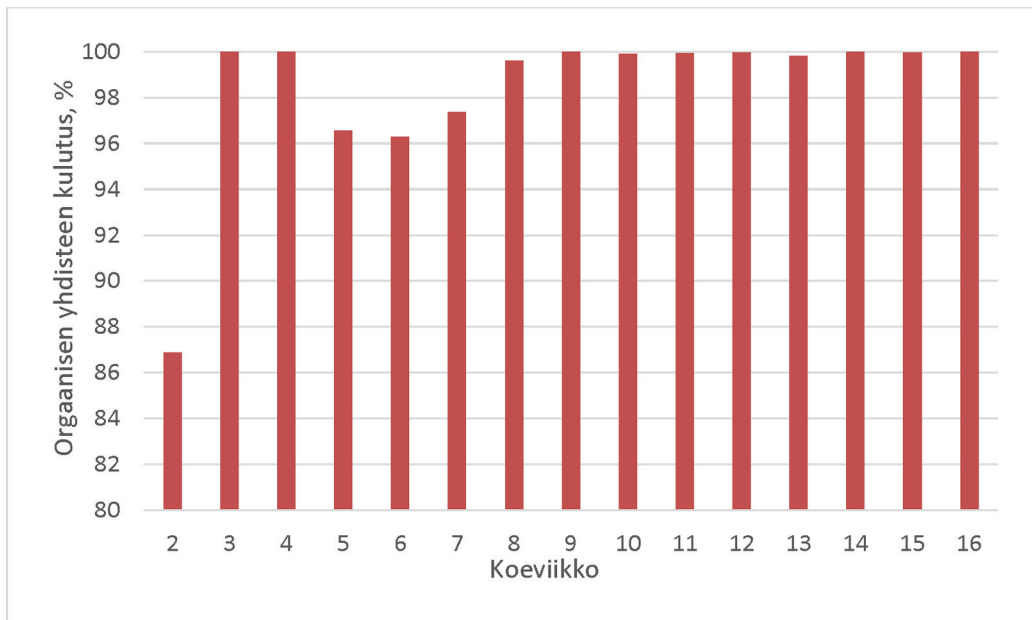
**Taulukko 19.** Stora Enson ensimmäisen laboratorion koeajon lopetuksen pohjasedimentin ja -suodoksen alkuainekoostumus.

Reaktori 1								
	S	SO <sub>4</sub>	Ca	Fe	Mn	Zn	Cu	P
Suodos, mg/l	11	34	232	0,16	0,66	0,03	0,02	5,58
Saostuma, mg/g	1 175	3601	48,60	6,18	0,25	1,09	0,56	5,71
	Ti	V	Cr	Co	Ni	Sr	Cd	Pb
Suodos, mg/l	0,08	nd	0,01	0,01	0,02	0,49		
Saostuma, mg/g	0,92	0,04	0,23	0,25	0,13	0,08	0,001	0,043

Reaktori 2								
	S	SO <sub>4</sub>	Ca	Fe	Mn	Zn	Cu	P
Suodos, mg/l	7,59	25,63	240	0,09	0,65	0,03	0,01	1,44
Saostuma, mg/g	711	2 181	48	5,4	0,34	1,60	0,68	1,51
	Ti	V	Cr	Co	Ni	Sr	Cd	Pb
Suodos, mg/l	0,07	0,01	0,01	0,01	0,03	0,47		
Saostuma, mg/g	0,86	0,04	0,07	0,18	0,07	0,09	0,001	0,043

Koskaan aikaisemmin ei ole selvitetty yksittäisten orgaanisten aineiden käyttäytymistä edellä kuvatussa puhdistusprosessissa. Nykyisin tämä on mahdollista perustuen NMR spektroskopiaan (Kuva 13), jonka avulla voidaan liuoksista sekä tunnistaa yhdisteet että määrittää niiden pitoisuudet aina 10 µg/l tasolle asti. Puhdistusprosessissa vesistä mitattiin <sup>1</sup>H NMR spektrit viikoittain sekä prosessiin tulevasta, että siitä poistuva vesivirrasta. Spektrien perusteella voitiin osoittaa, että prosessin aikana kuvan 13 pienimolekyylit (pääasiallisesti orgaaniset hapot ja alkoholit) katoavat seoksesta täydellisesti, kun prosessi saadaan tasapainoon koeviikon 8 jälkeen. Kuvaan 25 on koottu yhteen-veto orgaanisten yhdisteiden poistumasta koeviikkojen 2 – 16 aikana.



**Kuva 25.** Orgaanisten yhdisteiden poistuma Stora Enson laboratorio koeajossa.

## 4.5. Johtopäätökset Stora Enson laboratorio koeajosta

Laboratorio koeajon tarkoituksena oli saada kokemusperäistä tietoa laitteen toiminnasta, mikrobiologiasta ja jäteveden ominaisuuksien vaihtelusta, jotta varsinaiseen tehdaspilotointiin osattaisiin varautua ennakoivasti. Ensimmäisen koeajon osalta laitteisto toimi hyvin ja anaerobiprosessi pysyi vakaana koko koeajon ajan eli mikrobiologia saatiin toimimaan tehokkaasti. Reilun viikon mittaisen joulutauon jälkeen, anaerobiprosessi saatiin ajettua ylös nopeasti noin kahdessa viikossa. Reaktoreihin oli muodostunut vahva mikrobikanta, joka kesti hyvin syötteen ja olosuhteiden muutokset. Reaktoreiden lämpötila pysyi vakaana koko koeajon ajan muutamaa päivää lukuun ottamatta.

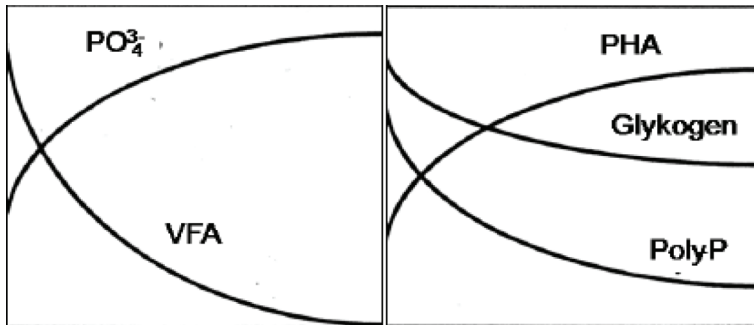
Biokaasun metaanipitoisuus oli korkeaa luokkaa (yli 70 %) koko koeajon ajan ja metaania muodostui prosessista suhteessa paljon syötteen verrattuna (Kuva 17). Metaanintuottopotentialiaali oli keskimäärin  $0,25 \text{ Nm}^3 \text{ CH}_4/\text{kg COD}$ . Anaerobiprosessin jatkuvalla seurannalla ja laitteiden huoltamisella varmistettiin prosessin vakaa toiminta sekä laitteiden toimintavarmuus. Mitattujen tulosten perusteella vaikuttaa siltä, että hiiltä kerrostuu lietepetiin ja välillä mikrobit käyttävät sitä ikään kuin reservinä. TOC-poistuma on ollut 78,8 % ja keskimäärin 36,5 % on muuttunut kaasuksi ja loppu sedimentoitunut lietteeseen. Vastaavasti COD-poistuma on ollut 76,6 %, kaasuksi 35,5 %.

COD-reduktio pysytteli tasaisesti 80 prosentin tuntumassa koeviikosta 6 alkaen (Kuva 18). Samaisesta kuvasta nähdään myös influenttin COD-tason vaihtelut. Korkeimmillaan COD-pitoisuudet ovat olleet viikoilla 11 – 13 ja 21 – 26. Influentti on noudettu Varkauden tehtaalta aikajaksolla 14.9.2016 – 10.3.2017 eli talviaikaan RCF-sameasuodoksessa on orgaaninen aines suhteellisen korkealla tasolla. Kuvaajasta havaitaan, että reaktori 1 leikkaa valtaosan orgaanisesta aineesta, noin 80 %. Kuvaajasta nähdään myös, että reaktori kaksi varmentaa kaasuntuottavuutta leikaten vielä 20 % orgaanista ainetta lisää. Vastaavat ilmiöt voidaan havaita myös TOC-kuvaajasta (Kuva 19).

TOC-reduktiot ovat pääpiirteissään 90 prosentin luokkaa ja syötteen TOC-pitoisuudet menevät luonnollisesti linjassaan COD-kuvaajan kanssa. TOC-pitoisuuksia tarkasteltiin koeviikkojen 4 – 27 ajan myös reaktorin eri kerroksista (Taulukko 16) pinnasta, puolivälistä ja pohjaosasta. Kun katsotaan koeviikkoja 8, 20 sekä 22 – 23, jolloin TOC-reduktiot ovat korkeimmat, havaitaan pohja näytteissä molemmissa reaktoreissa TOC-tasossa nousua. Anaerobisen prosessin toimiessa optimaalisesti ovat TOC-pitoisuudet yhtä suuret eri syvyyksissä. Tämä johtuu reaktoreissa muodostuvasta lietteestä mikrobien hyödyntäessä biomassan hiiltä. Muodostunut liete painuu pääasiassa pohjalle, mutta osa siitä on kelluvaa ja nousee reaktoreiden pinnalle. Myös sisäinen kierto nostaa lietettä osittain ylöspäin mikrobien ravinnoksi. Kun lietettä muodostuu riittävästi, tulee sitä poistaa reaktorin pohjasta. TOC-pitoisuuden nousu pohjanäytteissä korreloi myös suoraan lietteen muodostumista. Vastaavasti jos katsotaan koeviikkoa 16, joka on joulutauon jälkeinen viikko, havaitaan pinnalla huomattavasti alhaisempi TOC-pitoisuus kuin puolivälissä tai pohjalla. Kun koeajoa jatketaan, seuraavista viikoista eteenpäin TOC-pitoisuudet tasoittuvat reaktoreissa.

Kokonaisfosforia ja ammoniumtyyppiä määritettiin prosessista influentista ja reaktoreista spektrofotometrisesti koeviikoittain (Taulukko 17). Sekä fosfori että typpi ovat mikrobien perusravinteita, joita prosessiin on lisättävä, ellei käsiteltävä vesi sisällä niitä riittävästi. Sekä typpi että fosfori lisääntyvät prosessissa, silloin kuin mikrobiologia on aktiivista ja toimii tehokkaasti. Typen nousu johtuu suoraan proteiinien pilkkoutumisesta. Tämä havaitaan tuloksista (Taulukko 17) viikoilta 11 – 13, kun kaasuntuottavuus on ollut suurinta (Kuva 17) eli mikrobiologian ollessa tehokkaimmillaan.

Mikrobiologian toimiessa tehokkaasti, mikrobit hyödyntävät VFA:t ravinnokseen samalla vapauttaen fosfaattia nestefaasiin. Kuva 26 esittää tätä ilmiötä. Vasemmanpuoleisessa laatikossa, nestefaasissa liukoinen fosfaatti nousee samalla kun mikrobit kuluttavat VFA:ta. Biokaasuprosessissa tulee metanogeenien biokaasun muodostusvaiheen olla aina edellä hapon muodostus vaihetta. Vastaavasti oikeanpuoleisessa laatikossa, nähdään polyfosfaattien suorittavan fosforin poistoa biomassasta. Polyfosfaatit hyödyntävät biomassasta hiiltä energiana, ilman ulkoista elektronin vastaanottajaa. Fosforin kasvuprosessista nähdään koeviikoilla 12 – 14, 20, 24 ja 27 (Taulukko 17), joka menee myös linjassaan lietteen muodostumisen ja sen poistamisen kanssa. Eli fosforin nousu prosessissa indikoi lietteen muodostumista ja sen poistamisen tarvetta.



**Kuva 26.** Anaerobisen prosessin fosforin ja haihtuvien rasvahappojen tasapaino. Vasemmanpuoleinen laatikko kuvaa nestefaasia ja oikeanpuoleinen biomassaa, joiden välillä tulee vallita tasapaino (Christensson, 2017).

Molempien reaktoreiden alkaliteetin, VFA:n ja niiden välistä suhdelukua seurattiin koeviikko tasolla. Mikrobiologian toimiessa tehokkaasti, alkaliteetti lisääntyy prosessissa karbonaattien ym. yhdisteiden nousun ansiosta. Kuva 20 osoittaa ensimmäisen reaktorin pitoisuudet määrittelyksistä. Suhdeluku elää hieman koko koeajon ajan, mutta keskiarvillisesti pysyttelee optimaalisella 0,6 – 0,8 tasolla. Vastaavasti Kuva 21 osoittaa reaktori kahdesta samat parametrit. Kun reaktoreiden välisiä tuloksia vertaa, havaitaan sekä alkaliteetin että VFA:n pitoisuuksien olevan pienemmät jälkimmäisessä reaktorissa. Tämä johtuu siitä, että valtaosa COD:n leikkaamisesta tapahtuu ensimmäisessä reaktorissa. Kuvista voidaan myös todeta mikrobiologian toimineen tehokkaasti koko 27 koeviikon ajan ja mikrobien pystyneen hyödyntämään myös hetkelliset VFA:n nousut. Orgaaninen kuormitus, jota suhdeluku indikoi, on ollut paljon tasaisempaa joulutauon jälkeen eli viikosta 16 eteenpäin.

Laboratorion koeajo osoittautui mikrobiologisesti hallittavaksi prosessiksi, kun riittävät hivenaineet oli lisätty syöttöveteen. Kuorimonjätevettä mikrobit pystyivät hyödyntämään ongelmitta, sen ollessa 20 % tulovirtaamasta. Letkujen tukkeutumiset aiheuttivat suurimmat heilahdukset tuloksiin, etenkin jos tukos sattui viikonlopulle. Kuorimon jäteveden mukaan ottaminen vaati syötteen pH:n säätöä, sillä syötteen alhainen pH alkoi inhiboida prosessia. Laboratorio koeajossa tärkeiksi tekijöiksi nousivat lämpötilan vakaana pysyminen, riittävän suuret letkukoot ja syötteen pH-arvo. Jatkoa ajatellen letkukoolla, letkun halkaisijalla ja imuletkun korkeuden säädöllä voidaan estää letkujen tukkeutuminen, silloin kun syötteenä on enemmän kiintoainesta sisältävää jätevettä, jota kuorimonjätevesi edustaa.

Jälkimmäisessä laboratorio koeajossa testattiin entsyymien vaikutusta vaikeasti hajoavan kuorimonjäteveden käsittelyyn. Tähän koeajoon kuorimonjätevesi ei ollut edustavinta eli COD-pitoisuus ja sen sisältämät hapot olivat melko alhaiset. Koeajo kuitenkin todensi, että metaanintuottajien mikrobiologia voi toimia myös niinkin alhaisella COD-määrällä kuin 1 000 mg/l. Entsyymejä syötettiin prosessiin 9 viikon ajan, jonka jälkeen ne jätettiin pois. Kaasuntuottavuus ja COD-reduktiot pysyivät kuitenkin korkealla tasolla. Tämä saattaa johtua entsyymien akkumuloitumisesta täytekappaleisiin ja edelleen niiden kyvystä monistaa itseään ja tehostaa prosessia, kuitenkin kulumatta itse siinä. Tässä jälkimmäisessä laboratorion koeajossa metaanintuottopotentiaali oli tuplat verrattuna ensimmäiseen eli keskimäärin 0,50 Nm<sup>3</sup> CH<sub>4</sub>/kg COD, minkä todennäköisesti entsyymit ovat mahdollistaneet.

## 4.6. Tehdaskohteen pilotointi Stora Enson tehtaalla

Stora Enson Varkauden tehtaan pilotoinnissa käytettiin samaa laitteistoa kuin Savon Sellun tehtaalla, mutta hieman muunneltuna. Stora Ensolla tehtävässä koeajossa käytettävä syötemateriaali sisältää vain vähän rikkiä eikä sitä tarvitse erikseen poistaa jätevedestä, joten rikin talteenottoyksikkö sekä talteenottoyksikön ja ilmastusaltaan väliset tasausaltaat poistettiin merikonttiin rakennetusta laitteistosta. Lisäksi reaktorit katettiin, jotta biokaasun talteenotto ja sen karkaamattomuus varmistettiin.

Pilotointi Stora Enson tehtaalla kesti kokonaisuudessaan 37 viikkoa, aikavälillä 15.3.-26.11.2017. Pilotointi koostui hitaasta ylösajovaihees-

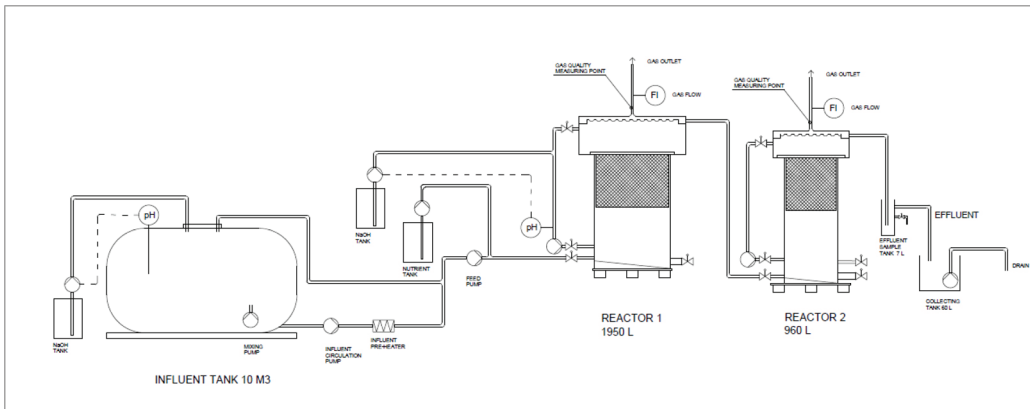


ta ja itse varsinaisesta pilotoinnista. Laitteisto sijoitettiin kierrätyskuitulaitoksen varastohalliin, jotta pumppausmatkat pysyivät sopivina syötteen pumppaamiselle ja mahdollistivat käsiteltyjen jätevesien palauttamisen takaisin viemäriin. Myös erillinen väliallas influentin jätevedelle pystytettiin järjestämään varastohalliin. Tällä varmistettiin, että vettä oli koko ajan koeajossa käytettävissä. Lisäksi laitteiden huolto ja puhdistus onnistuivat hyvin kontin sijaitessa lähellä kierrätyskuitulaitosta. Varastohallin suuri koko ja hyvä ilmanvaihto mahdollistivat muodostuneiden kaasujen hallitun ulos ohjaamisen.

#### 4.7. Stora Enson pilotoinnin koelaitteiston kuvaus ja toimintaperiaate

Stora Enson Varkauden tehtaan pilotoinnissa käytettiin UASB-tekнологiaan perustuvaa 2-vaiheista koelaitteistoa, joka oli rakennettu merikonttiin (Kuva 27). Influenttitankkina käytettiin 10 m<sup>3</sup> säiliötä, joka oli varustettu sisäisellä kierrolla ja uppopumppu sekoituksella. Näillä varmistettiin syötteen sekoitus ja mahdollisimman tasainen laatu sekä estettiin kiintoainepartikkeleiden laskeutuminen. Sisäisellä kierrolla estettiin myös mahdolliset letkujen jäätymiset. Influenttitankki täytettiin noin kerran viikossa, kun prosessi oli ylösajettu. Syöte pumpattiin reaktoriin 1, josta se poistui ylivalunnan kautta seuraavaan reaktoriin ja edelleen ylivaluntana effluentin näytteenotto astian kautta keräily-säiliöön.

Reaktori 1 tilavuus oli 1,95 m<sup>3</sup> ja toisen reaktorin 0,96 m<sup>3</sup>. Molemmis- sa reaktoreissa oli oma sisäinen kierto, johon oli yhdistetty lämmitys. Lisäksi reaktoreita lämmitettiin ulkopuolisilla lämmitysmatoilla. Effluentin näytteenottoa varten oli erillinen näytteenottosäiliö, josta effluenti jatkoi välisäiliön kautta puhdistamolle. Muodostunutta bio- kaasua ei kerätty talteen turvallisuussyistä, vaan se johdettiin kaasun- tilavuusmittareiden ja koostumuksen analysoinnin jälkeen varastohal- lin ilmastointiin.



**Kuva 27.** Stora Enson pilot-mittakaavan 2-vaiheinen UASB-laitteisto.

UASB-teknologiaan perustuva kaksivaiheinen laitteisto sisältää seuraavat yksiköt tehtävineen:

1. Influentti tankki (10 m<sup>3</sup>), jossa pH:n alustava säätö lipeällä tasolle 7,6. Influenttitankkiin oli lisäksi laitettu sisäinen kierto ja uppopumppu varmistamaan syötteen sekoittumisen ja estämään kiintoainepartikkeleiden laskeutumisen reaktorin pohjalle. Lisäksi syöttölinjassa influenttitankilta reaktorille oli esilämmitin ja lähempänä ensimmäistä reaktoria ravinteiden syöttö.
2. Reaktori 1 (R1) (tehollinen tilavuus 1 950 l), jossa tapahtuu biokaasun muodostuminen orgaanisesta hiilestä (80 % hiilen poisto). Toimivana mikrobikantana metaanintuottajabakteerit. Reaktori lieriön mallinen, jossa harmaalle alueelle pakattu häkkiin polypropeenista valmistettuja tätekappaleita. Sisäiseen kiertoon yhdistetty pH:n säätö lipeällä.
3. Reaktori 2 (R2) (tehollinen tilavuus 960 l), joka varmentaa reaktori yhden toimintaa, mikrobiologiselta toiminnaltaan täysin identtinen ensimmäisen reaktorin kanssa.
4. Effluentti poistui erillisen näytteenottokeräimen kautta välisaaviin (60 l), jonka jälkeen vesi pumpattiin puhdistamolle menevään viemäriverkostoon.

Koeajon aikana prosessista seurattiin samoja parametrejä kuin laboratorio koeajosta. Prosessista seurattiin päivittäin lämpötilaa, pH-arvoa sekä redoxia. Prosessin näytteet otettiin seuraavista kohdista:

- Syötteen näytteet influenttitankin sisäisestä kierrosta
- Reaktorin 1 näytteet putkiyhteestä tätekappalekolonnin alapuolelta
- Reaktorin 2 näytteet putkiyhteestä tätekappalekolonnin alapuolelta

- Prosessista poistuvan materiaalin eli effluentti näytteet otettiin näytteenottokeräimestä

Prosessista otetuista näytteistä analysoitiin COD-pitoisuus kolme kertaa viikossa ja TOC joka arkipäivä. Influentista, reaktorista 1 ja reaktorista 2 otetuista näytteistä tehtiin alkaliteetti-, sulfaatti-, fosfaatti-, kokonaisfosfori- ja ammoniumtyppimääritykset kerran viikossa. VFA-määritykset tehtiin pelkästään reaktoreista 1 ja 2 otetuista näytteistä. Sulfaatin seuraamisesta luovuttiin koeajoviikolla 11, sillä syöte sisälsi vain vähän sulfaattia ja mikrobit käyttivät sulfaatin ensimmäisessä reaktorissa. Kiintoaine (TS, Total Solid) määritettiin kolmesti viikossa influentille ja effluentille standardin SFS-3008 mukaisesti. Viimeisenä määritettävänä parametrinä tehtiin BOD-määritykset (Biological Oxygen Demand) influentti ja effluentti näytteistä kerran viikossa.

## 4.8. Stora Enson tehdaspilotoinnin toteutus

Piltointi aloitettiin 15.3.2017 lisäämällä reaktoreihin välpättyä ymppeä (Maaningan Luonnonvarakeskuksen biokaasulaitoksen käsittelyjäännöstä). Ymppeä lisättiin ensimmäiseen reaktoriin 20 % reaktorin tilavuudesta ja toiseen reaktoriin 10 %. Reaktorit täytettiin RCF-sameasuodosjätevedellä, jonka jälkeen käynnistettiin reaktoreiden sisäinen kierto sekä lämmitykset. Reaktoreiden ylösajo aloitettiin välittömästi pienellä virtaamalla. Ylösajo oli suunniteltu toteutettavan viidessä viikossa, samaan tapaan kuin laboratoriopilotissakin. Mutta kentällä kohdatuista erinäisistä ongelmista ja haasteista johtuen prosessi saatiin ajettua ylös koeajoviikolla 18.

Ylösajon keston vaikuttivat useat erilaiset tekijät. Ensimmäisillä koeajoviikoilla syöttöä nostettiin liian nopeasti, sillä pumpulta lähtevää syötteen määrää ei saatu mitattua riittävän tarkasti. Eli toisin sanoen reaktoriin syötettiin enemmän uutta influenttiä kuin oli suunniteltu. Prosessi alkoi hiipua liian suuresta syötöstä koeajoviikolla 3, jonka seurauksena ylösajo keskeytettiin. Prosessin annettiin vakautua muutaman vuorokauden ajan, jonka jälkeen ylösajo aloitettiin alusta. Pumpulle asennettiin myös syötteen virtaaman mittausta, jotta voitiin varmistaa pumpattavan syötteen määrä tarkasti. Koeajoviikolla 5 reaktori 2 poistoputki tukkeutui, jonka seurauksena reaktorit tulvivat yli. Koeajoviikon 8 alussa reaktori 2 oli vuotanut tyhjiin alalukunan kiinnityksen rikkouduttua. Reaktorin 2 anaerobiprozessi ajettiin korjauk-

seen jälkeen uudestaan ylös pelkästään antamalla sen täyttyä reaktori 1:stä tulevalla jätevedellä. Reaktori 2 saatiin täydessä mittakaavassa toimimaan muutamassa viikossa. Koeajoviikolla 9 havaittiin influenttitankin syötteen pH:n laskevan rajusti. Tämä vaikutti suuresti anaerobiprosessiin laskien pH:ta reaktoreissa. Syötteen pH:n lasku saatiin korjattua asentamalla pH-säätö influenttitankkiin koeajoviikolla 11. Reaktori 1 lämmittimen kanssa oli ongelmia pitkin ylösajoa, jonka seurauksena lämpötilaa ei saatu pidettyä vakaana. Koeajoviikolla 15 lämmitystapaa muutettiin siten, että reaktoreiden ulkopintaan asennettiin lämmitysmatot. Tämän jälkeen lämpötilat reaktoreissa saatiin pysymään optimaalisena.

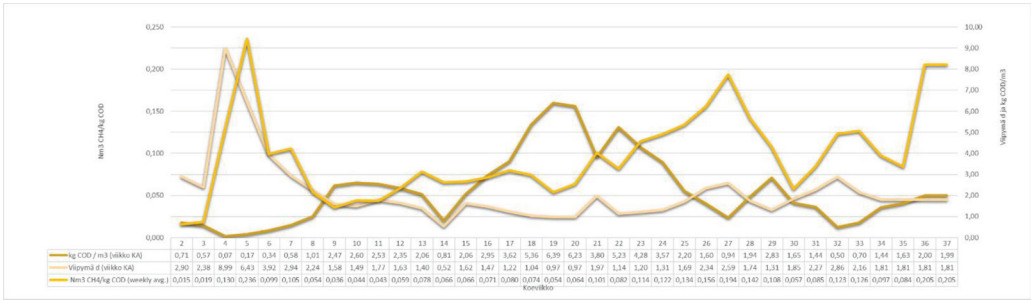
Varsinaiseen koeajoon päästiin viikosta 19 eteenpäin. Koeajon syötteenä käytettiin kierrätyskuitulaitoksen sameasuodosjätevettä ensimmäiset 25 koeajoviikkoa (sisältää 18 ylösajo viikkoa), jonka jälkeen prosessiin otettiin mukaan kuorimon jätevesi. Kuorimon jätevettä lisättiin prosessiin ensin 10 % influentin virtaamasta (koeviikot 26 – 28). Tämän jälkeen kuorimonjäteveden osuus nostettiin 20 % ja tätä testattiin seuraavat kaksi koeajoviikkoa. Mikrobiologian havaittiin kuitenkin hiipuvan ja kuorimon jäteveden osuus palautettiin loppu pilotoinnin ajaksi 10 prosenttiin.

Prosessin hiipumisen kanssa oli suurehkoja ongelmia ja mikrobiologia alkoi hiipua aina kun syötön määrää nostettiin yli yhden kuution vuorokaudessa. Suurimpina haasteina olivat erinäiset sähkökatkot, linjojen tukkeutumisesta ja lämpötilan vakaana pitäminen. Viimeiset kymmenen koeajoviikkoa prosessin syötteen määrä oli yksi kuutio vuorokaudessa. Koeajoviikolla 26 prosessiin otettiin mukaan entsyymi (Forci001).

## 4.9. Stora Enson pilotoinnin tulokset

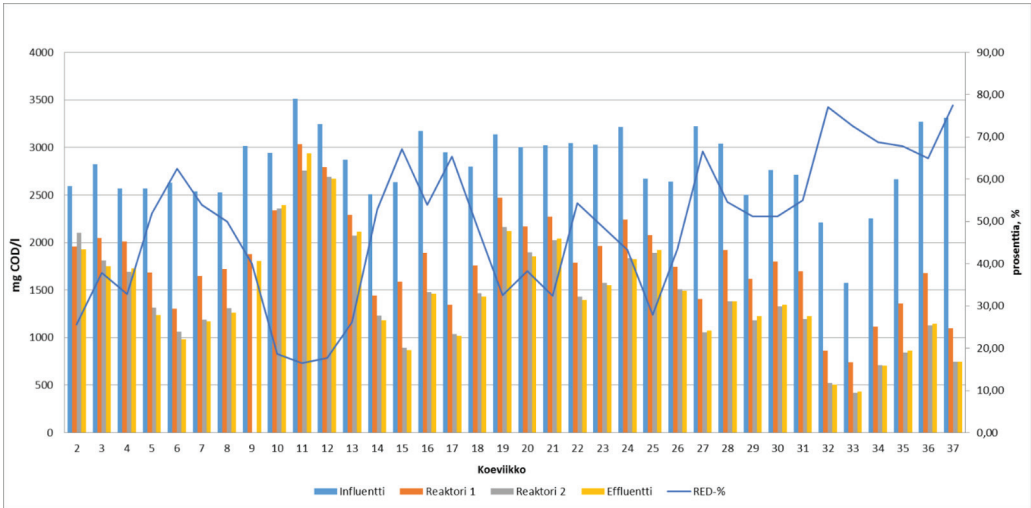
Koeajon tarkoituksena oli saada mahdollisimman tehokas orgaanisen aineen (COD/TOC) poisto ja muodostaa mahdollisimman paljon metaanipitoista biokaasua. Pilotointi kesti yhteensä 37 viikkoa, joista ylösajoon meni ensimmäiset 18 viikkoa. Prosessin olosuhteiden vakauttaminen erilaisista teknisistä seikoista johtuen osoittautui hyvin haastavaksi. Kuorimon jätevesi otettiin ajoon mukaan koeajoviikosta 26 eteenpäin. Koeviikkokohtaiset metaanintuottavuudet ovat esitetty seuraavassa kuvassa (Kuva 28) koeviikosta 2 eteenpäin. Kuvasta nähdään myös syötetyn COD:n määrä ja viipymäaika. Influenttitankkia

täytettiin aina tarvittaessa (keskimäärin kahdesti viikossa), joka näkyy osittain myös kuvaajan COD pitoisuuden vaihteluna. Metaanin tuottavuus pilotoinnissa oli parhaimmillaan 0,205 Nm<sup>3</sup> CH<sub>4</sub>/kg COD, joka on melko korkeaa luokkaa.



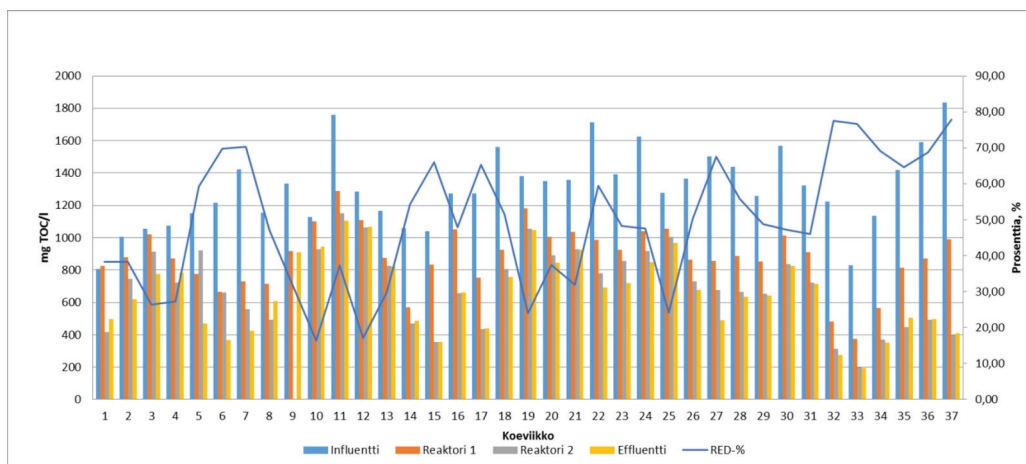
**Kuva 28.** Stora Enson pilotoinnin metaanintuottopotentialiaali (Nm<sup>3</sup> CH<sub>4</sub>/kg COD), syöttö kg COD/m<sup>3</sup> (viikko ka) sekä viipymäaika (d).

Liitteessä 1 on esitetty COD-pitoisuuksien viikkokeskiarvot ja reduktiot koko koeajon ajalta. COD-pitoisuus mitattiin kolme kertaa viikossa. Kuva 29 osoittaa samat tulokset graafisesti, joista nähdään syötteen vaihtelut ja toisaalta myös reduktioiden suuret vaihtelut. Ylösajo on kestänyt ensimmäiset 18 viikkoa ja viikoilla 18 – 27 on viipymäaika ollut yhden vuorokauden ja viimeisellä 10 koeviikolla (28 – 37) kaksi vuorokautta. Ensimmäinen reaktori on poistanut 20-60 % COD:sta ja toinen reaktori vielä varmentanut noin 20 % verran. Laboratorio ko-keessa poistettiin ensimmäisessä reaktorissa karkeasti 80 % eli reduktiosta nähdään tämä eroavuus ja epästabiilius pilotoinnissa.

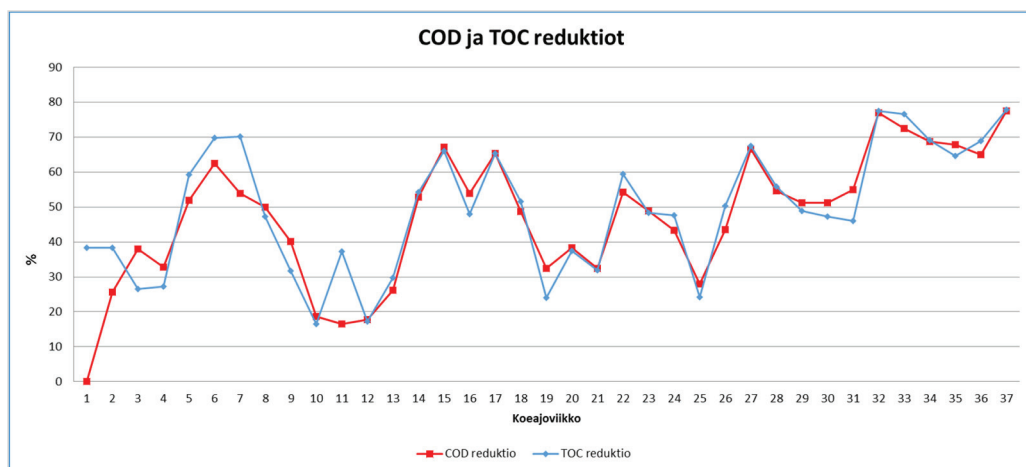


**Kuva 29.** Stora Enson pilotoinnin COD-pitoisuudet prosessin eri vaiheista ja reduktiot.

Vastaavasti liitteessä 2 on esitetty TOC-pitoisuuksien viikkokeskiarvot ja reduktiot koko koeajon ajalta. TOC-pitoisuus mitattiin viidesti viikossa. Kuva 30 esittää samat tulokset graafisesti. Lisäksi Kuva 31 esittää COD- ja TOC-reduktioiden vertailun. Kuvasta nähdään, että reduktiot kahden mitatun parametrin välillä ovat lähes symmetriset.



**Kuva 30.** Stora Enson pilotoinnin TOC-pitoisuudet prosessin eri vaiheista ja reduktiot.

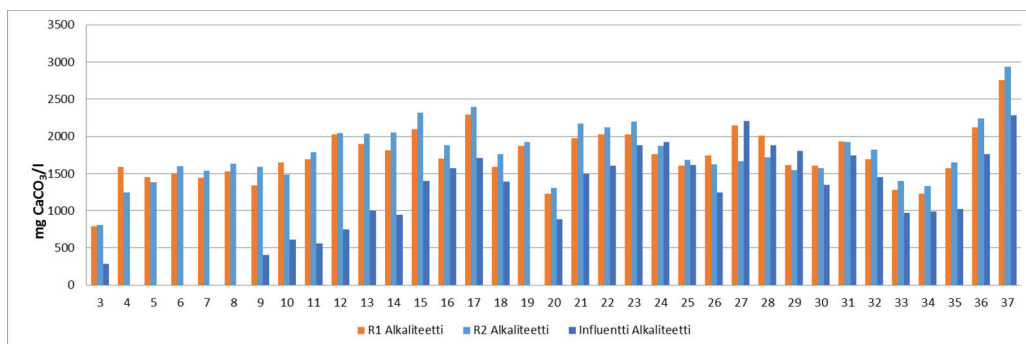


**Kuva 31.** Stora Enson pilotoinnin COD- ja TOC-reduktioiden vertailu pilotoinnin ajalta.

Kokonaisfosfori ja ammoniumtyppi mitattiin influentista ja reaktoreista, tulokset on esitetty liitteessä 3 koko koeajon ajalta. Fosfori ja ammoniumtyppi pitoisuudet nousivat, kun prosessissa muodostui paljon lietettä, koska osittain fosfori ja ammoniumtyppi varastoituvat lietteeseen. Anaerobiprosessin toimiessa hyvin, proteiinit pilkkoutuvat ja ammoniumtyppi pitoisuudet kasvavat. Vastaavasti fosforin lisään-

tyminen menee linjassaan lietteen muodostumisen kanssa. Liitteen 3 tuloksista nähdään koeajoviikkojen 15 – 17 sekä 37 fosforin ja ammoniumtyypen määrän kasvavan reaktorissa 1 verrattuna muihin viikkoihin. Näinä kyseisinä viikkoina mikrobiologinen prosessi on toiminut tehokkaasti ja COD-reduktiot ovat olleet suhteellisen korkealla.

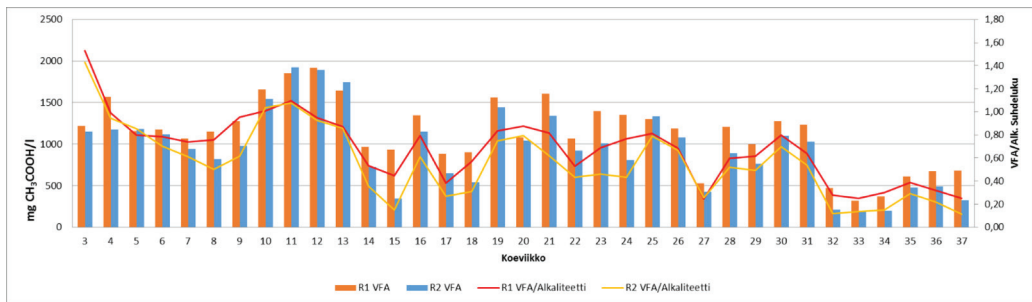
Alkaliteettia seurattiin influentista (viikosta 9 eteenpäin) ja reaktoreista. Alkaliteetti on tärkeä mikrobiologisessa prosessissa, sen ilmoittamassa prosessin kyvyn vastustaa pH:n muutosta. Tulokset ovat esitetty seuraavassa kuvassa (Kuva 32). Tuloksista nähdään, että influentin alkaliteettipitoisuus on vaihdellut aika voimakkaasti. Toisaalta nähdään myös, että ensimmäisessä reaktorissa alkaliteetti kasvaa runsaasti ja lähes joka viikko lisää vielä toisessa reaktorissa. Tämä johtuu sisäisestä kierrosta ja toimivasta metaanintuottajapopulaatiosta, koska karbonaatit ym yhdisteet kasvavat prosessissa.



**Kuva 32.** Stora Enson pilotoinnin alkaliteettipitoisuudet influentille ja reaktoreille eri koeviikkojen välillä.

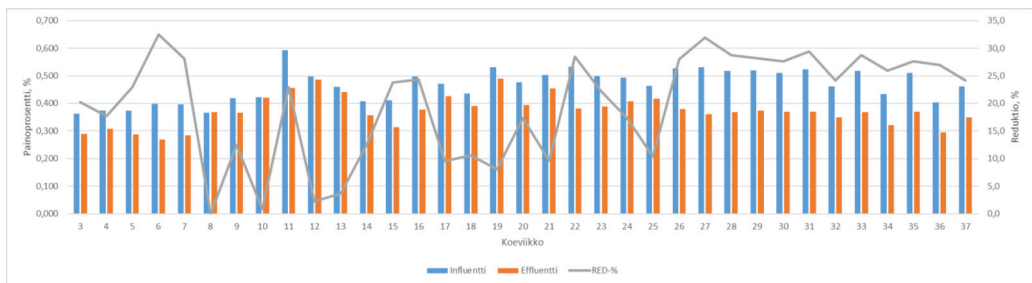
Vastaavasti haihtuvat rasvahapot määritettiin reaktoreista. Kuva 33 osoittaa tulokset mittauksista sekä molempien reaktoreiden VFA ja alkaliteetti suhdeluvun. Optimaalinen suhdeluku metsäteollisuuden jätevedellä olisi välillä 0,6-0,8. Kuvaajasta havaitaan, että lähes koko koeajon ajan on tämä suhdeluku ollut koholla eli rasvahappoja on prosessiin muodostunut liikaa. Vastaavasti jos vertaa laboratorio koeajon VFA-tasoihin, ovat ne molemmissa reaktoreissa tuplasti korkeammat. Osittain voimakkaat heilahtelut tuloksissa selittyvät teknisillä vaikeuksilla.





**Kuva 33.** Stora Enson pilotoinnin VFA-pitoisuudet reaktoreista sekä VFA/alkaliteetti suhdeluku.

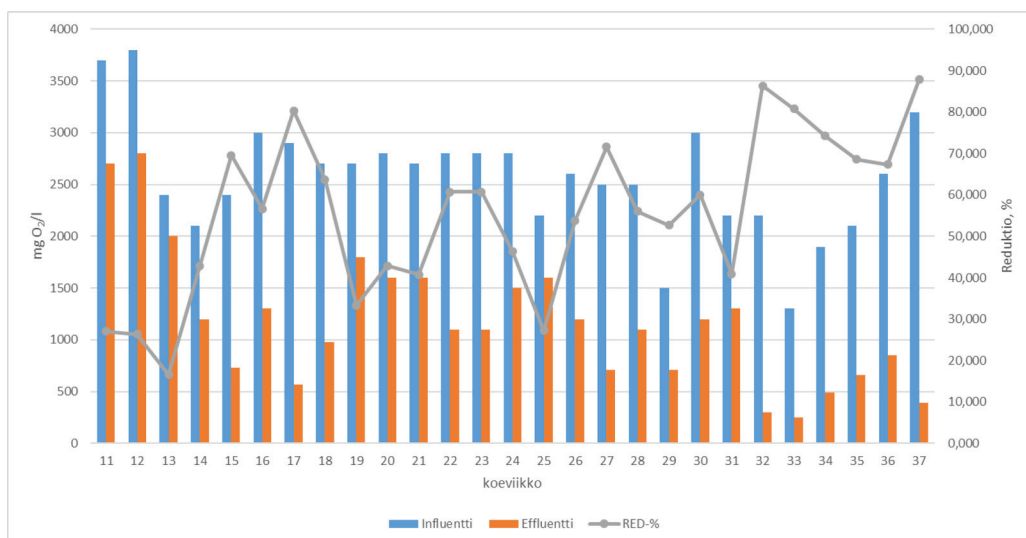
Kiintoainepitoisuutta määritettiin influentille ja effluentille kolmesti viikossa. Kuva 34 esittää tulokset määrittämisistä. Kiintoainemäärittäksen tavoitteena oli selvittää, kerääntyykö kiintoainetta reaktoriin vai effluenttiin. Oletusarvallisesti kiintoainepoistuma olisi pienempi kuin COD-poistuma, esimerkiksi ligniini ja hemiselluloosa eivät vuorokauden viipymäajassa ehdi muuttumaan. Kiintoaine reduktiosta havaitaan sahaavaa liikettä aina koeviikkoon 25 saakka, jonka jälkeen se tasoittuu 30 prosentin alapuolelle. Koeviikosta 25 alkaen oli koeajossa mukana myös kuorimonjätevesi.



**Kuva 34.** Stora Enson pilotoinnin kiintoaine määrittysten tulokset influentille ja effluentille sekä reduktio.

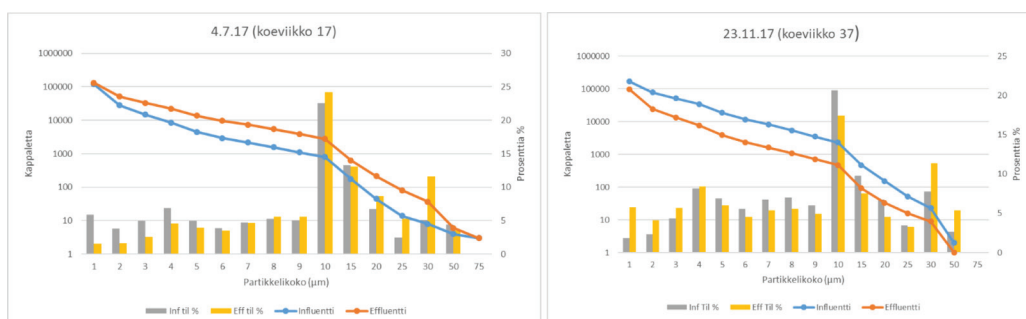
BOD-määrittäykset tehtiin koeviikosta 11 alkaen ja tulokset ovat esitetty seuraavassa kuvassa (Kuva 35). Määrittäykset on tehty kerran viikossa. Influentissa BOD-arvo pystyttelee melko tasaisesti 3 000 mg/l tasolla. Mikrobiologinen prosessi pystyy poistamaan sitä vaihtelevasti, reduktiot menevät hyvin linjassaan TOC- ja COD-reduktioiden kanssa (Kuva 31).





**Kuva 35.** Stora Enson pilotoinnin BOD-määrittysten tulokset influentille ja effluentille sekä reduktio prosentit.

Partikkelijakauma määritettiin influentille ja effluentille pilotoinnin ajalta viikoittain. Kuva 36 osoittaa jakauman kahdelta mittauspäivältä. Diagrammin viiva osoittaa kappalekokojakauman partikkelien koon mukaisesti. Määrällisesti eniten on pieniä 1-5 µm partikkeleita ja vastaavasti vähiten isoimpia partikkeleita. Pylväistä nähdään partikkelikokojakauma prosentuaalisesti tilavuuden mukaan. Koeviikon 17 esimerkissä prosessi ei pyörinyt optimaalisesti, tällöin effluentissa on määrällisesti enemmän partikkeleita. Vastaavasti koeviikolla 37 prosessin toimiessa hyvin, tilanne on päinvastoin.



**Kuva 36.** Stora Enson pilotoinnin partikkelijakauma kahdelta mittauspäivältä influentille ja effluentille.

Pilotoinnin lopuksi analysoitiin metallit (ICP-MS) molemmista reaktoreista (Taulukko 20 & Taulukko 21). Reaktoreiden näytteinä olivat pintaliete (näytteet A ja C) ja pohjaliete (Näytteet B ja D). Taulukoiden tuloksista nähdään sedimentin sisältävän kolmanneksen kalsiumkarbonaattia, mutta myös piin osuus oli merkittävä. Käytännössä tämä tarkoittaa RCF-sameasuodoksen mukana tulevia kerrostuneita täyteaineita ja pigmenttejä.

**Taulukko 20.** Pilotoinnin lopetussedimenttien metallipitoisuudet ensimmäiselle reaktorille. Näyte A on lopetuksen pintaliete ja B lopetuksen pohjaliete.

Näyte	Na (mg/g)	Mg (mg/g)	Al (mg/g)	Si (mg/g)	P (mg/g)	K (mg/g)	Ca (mg/g)	V (ug/g)	Cr (ug/g)	Mn (mg/g)	Fe (mg/g)
A	18,0	6,7	24,0	32,2	2,9	1,8	163,9	20,5	86,2	3,7	12,4
B	20,1	6,6	22,3	29,0	2,5	1,8	156,3	17,9	86,1	4,6	12,7

Näyte	Co (mg/g)	Ni (ug/g)	Cu (mg/g)	Zn (mg/g)	As (ug/g)	Rb (ug/g)	Sr (mg/g)	Cd (ug/g)	Cs (ug/g)	Ba (mg/g)	Pb (ug/g)
A	7,1	59,4	8,1	8,7	6,8	14,0	0,6	1,3	1,5	0,2	36,9
B	9,4	61,3	8,4	8,1	8,4	13,3	0,6	0,7	1,1	0,2	40,9

**Taulukko 21.** Pilotoinnin lopetussedimenttien metallipitoisuudet toiselle reaktorille. Näyte C on lopetuksen pintaliete ja D lopetuksen pohjaliete.

Näyte	Na (mg/g)	Mg (mg/g)	Al (mg/g)	Si (mg/g)	P (mg/g)	K (mg/g)	Ca (mg/g)	V (ug/g)	Cr (ug/g)	Mn (mg/g)	Fe (mg/g)
C	9,5	5,9	20,9	27,1	2,5	0,9	158,7	14,8	40,1	5,5	12,7
D	69,4	6,0	18,9	25,2	2,3	2,9	156,3	16,5	35,0	3,0	8,0

Näyte	Co (mg/g)	Ni (ug/g)	Cu (mg/g)	Zn (mg/g)	As (ug/g)	Rb (ug/g)	Sr (mg/g)	Cd (ug/g)	Cs (ug/g)	Ba (mg/g)	Pb (ug/g)
C	9,4	39,0	10,0	9,4	6,9	8,6	0,6	1,0	1,1	0,2	61,9
D	4,4	23,4	4,8	4,8	6,2	16,0	0,6	1,1	1,1	0,2	30,0

## 4.10. Johtopäätökset Stora Enson pilotoinnista

Pitkän pilotoinnin aikana (37 koeajoviikkoa) saatiin kokemusperäistä tietoa UASB-teknologialla toimivasta mikrobiologisesta prosessista ja sen hallittavuudesta. Mikrobiologia saatiin toimimaan koko koeajon ajan suurista olosuhde vaihteluista huolimatta. Laitteistossa ilmenneet viat saatiin nopeasti korjattua ja näin vältettiin suuret olosuhteiden muutokset prosessille. Suurimmat haasteet olivat lämpötilan vakaana pitäminen ja reaktoreissa ilmenneet tukokset. Varkauden Stora Enson tehtaalla suoritettu tehdaspilotointi meni kaikesta huolimatta kohtuullisesti, vaikka tehdaspilotilla ei aivan päästy laboratorio koeajon kanssa samoihin tuloksiin. Tulokset ovat kuitenkin lupaavia ja reaktoreiden anaerobiprosessin toimiessa optimaalisesti, tulokset olivat laboratorio koeajoa vastaavia. Tehdas pilotoinnista saatiin paljon kokemusta laitteiston toiminnasta ja anaerobiprosessin ylläpitoon liittyvistä tekijöistä.

Metaanin tuottavuus pilotoinnissa oli parhaimmillaan  $0,205 \text{ Nm}^3 \text{ CH}_4 / \text{kg COD}$  viipymän ollessa 1,81 päivää, mutta koko pilotoinnin ajan tähän tasoon ei päästy. Kuva 28 osoittaa metaanintuottavuuden koko pilotoinnin ajalta. Keskimäärin tuottavuus jää tasolle  $0,1 \text{ Nm}^3 \text{ CH}_4 / \text{kg COD}$ . Vaihtelevuutta tuottavuuteen aiheuttaa toisaalta syötteen COD-pitoisuuden vaihtelu ja toisaalta erinäiset ulkoiset tekniset tekijät. Parhaimmillaan 50 – 60 % influentti hiilestä muuttui biokaasuksi, viimeisten koeviikkojen aikana 35 %. Mikrobiologisen prosessin toimiessa hyvin 15 – 20 % influentti hiilestä muuntui biokaasuksi -loppuajojaksolla 16 %. Koko pilotoinnin keskiarvon ollessa 14,5 % (häiriöt mukaan luettuna). Sedimenttiä kertyi molempien reaktoreiden pohjaan, jota mikrobit pystyivät aika ajoin hyödyntämään hiilen lähteen puskurivarastona.

COD-reduktion suuret vaihtelut johtuivat prosessiin vaikuttaneista olosuhdetekijöistä. Suurin yksittäinen tekijä oli syötteen laadun vaihtelut (liite 1), sillä prosessiin syötettävän influentti orgaanisen aineen määrä vaihteli suuresti. Orgaanisen aineen liiallinen määrä syötteessä lisää prosessissa happojen muodostumista, jonka seurauksena mikrobit eivät ehdi käyttää kaikkia happoja ravinnokseen ja näin ollen pH laskee. Toisaalta pitkä pilotointi osoittaa sen, että RCF-sameasuodoksella ei mikrobiologiaa saada kokonaan kaatumaan eli se on erinomainen syöte biokaasun tuottamisen näkökulmasta. Pilotoinnin pohjalta voidaan todeta teknologian soveltuvan COD:n poistoon alueelle  $1\,000 - 70\,000 \text{ mg/l}$ , kuten kirjallisuuskin antaa osviittaa. Eli  $1\,000 \text{ mg/l}$  toimii kipurajana, jolloin mikrobiologia pysyy vielä elossa. Metaanintuottamisen optimoinnin kannalta prosessin tulisi syöttää mahdollisimman tasalaatuisesti orgaanista ainetta. Tämä on mahdollista toteuttaa riittävän suurella tasausaltaalla tehdas mittakaavan sovelluksessa. Mikäli jätevesi pystytään syöttämään prosessiin mahdollisimman tuoreena, vähentää se lämmityksen tarvetta.

Syötteen COD-pitoisuuden vaihtelu näkyi suoraan prosessissa muodostuvissa haihtuvissa rasvahapoissa. Metaanintuottajien ryhmän tulee olla aina toimivassa prosessissa edellä haponmuodostajia. Kuten Kuva 33 osoittaa, ovat VFA:t ensimmäisessä reaktorissa keskimäärin tasolla  $1\,000 \text{ mg/l}$ , kun vastaava arvo laboratorio koeajossa oli  $800 \text{ mg/l}$ . Tämä tarkoittaa, etteivät mikrobit ole pystyneet hyödyntämään kaikkia muodostuneita happoja ja VFA/alkaliteetti suhdeluku on ollut optimiarvon yläpuolella.

Reaktoreiden pintaan kerrostui tiivistä lietettä, joka aiheutti tukoksia veden kierrossa ja ylivuotoputkissa. Tukosten muodostumista yritettiin estää letkuyhteiden ja letkujen puhdistamisella, mutta tukoksia ilmeni puhdistuksesta huolimatta. Tiivistä pintalietettä ei voitu poistaa, sillä reaktorit olivat katettuja eikä niissä ollut pintakaapimia. Tukosten syntymisen voi jatkossa estää paremmalla lietteen poistolla reaktoreiden pinnalta ja pohjalta sekä suuremmilla letkuyhteillä ja letkuilla. Lämpötilan vakaana pitäminen onnistui vasta kun lämmitystapa muutettiin reaktoreiden ulkoisiin lämmitysmattoihin viikolla 15. Ongelmaksi osoittautui myös sähkökatkot (laiteviat ja ulkoiset tekijät) ja influenttitankissa olevan syötteen lämpötila laskeminen ennen prosessiin syöttöä. Pilotointia tehtiin pitkälle kylmään syksyyn, joten mitä vähemmän tarvitsee vettä lämmittää, sitä helpompaa on lämpötilan hallittavuus reaktoreissa.

Koeajoon sisältyi useita tekijöitä, jotka vaikeuttivat prosessin hallittua ylläpitoa. Haasteita koeajolle tuotti influenttitankissa olevan syötteen pH-arvon lasku, letkujen tukkeutumisesta ja lämpötilan vakaana pitäminen. Influenttitankissa olevan syötteen laadun ja pH-arvon muutokset vaikuttivat anaerobiprosessiin inhiboivasti. Ensimmäisten viikkojen aikana pH-arvon muutokset olivat suuria influenttitankin syötteessä, erityisesti tankin täytön jälkeen pH-arvo laski jo yhden vuorokauden aikana paljon. Syy pH-arvon laskuun oli sameasuodoksessa olevien mikrobien toiminta. RCF-sameasuodosjätevesi sisältää itsessään oman mikrobikantansa, kun vettä sekoitettiin ensin voimakkaasti. Mikrobien hengittäessä muodostuu hiilidioksidia, josta muodostui edelleen tankkiin happoja. pH-arvon suuret muutokset saatiin korjattua pienentämällä sekoituksen voimakkuutta ja asentamalla pH:n säätö influenttitankkiin. pH:n säätöön käytettiin 15 % lipeää.

Tukkeutumista tapahtui reaktoreiden sisäisessä kierrossa sekä molempien reaktoreiden ylivuotoputkissa. Reaktoreiden ylivuotoputket tukkeutuivat kun prosessissa muodostuvasta lietteestä osa oli kevyttä ja nousee pintaan. Pinnalla liete muodostaa tiiviin kerroksen, joka tukki ylivuotoputkia tasaisin väliajoin. Tukkeutumisiin vaikutti myös reaktoreiden rakenteelliset puutteet, sillä niissä ei ollut otettu tarpeeksi huomioon lietteen poiston tarvetta reaktorin pinnalta ja pohjalta. Tukkeutumisia olisi voitu estää myös suuremmilla letkuyhteillä. Sisäisen kierron tukokset johtuivat lämmittimien tukkeutumisista, joihin syynä oli yleensä ympä. Käynnistyksessä reaktoreihin pumpattu ympä sisälsi paljon suuria kiintoainepartikkeleita, jotka tukkivat lämmittimiä.

Tukkeutumisia yritettiin estää lämmittimien, putkiyhteiden ja letkujen puhdistamisella, joka toimi alkuun, mutta jatkuva lietteen muodostuminen reaktoreiden pintaan ja pohjalle lisäsi tukosten riskiä.

Lämpötilan vakaana pitäminen oli haastavaa lämmittimien tukkeutumisen takia, sillä ne eivät soveltuneet riittävän hyvin jäteveden lämmittämiseen ja niiden lämmitys teho heikkeni koeajon edetessä. Koeajoviikolla 15 lämmitystä muutettiin siten, että sisäisen kierron nesteen lämmityksestä luovuttiin ja lämmitys hoidettiin reaktoreiden ulkopintaa lämmittämällä. Ulkopinta myös eristettiin, jotta lämmön hukka olisi mahdollisimman pieni. Tämä osoittautui onnistuneeksi ratkaisuksi ja lämpötila saatiin pysymään paremmin optimaalisena. Kesän aikana prosessin lämpötilat pysyivät optimaalisina, mutta syksyn tullen lämpötilaa oli vaikeampi pitää vakaana, sillä influenttitankki sijaitsi varastossa, jonka lämpötilat muuttuivat ulkoilman mukaan. Influenttitankissa olevaa syötettä lämmitettiin viimeisien koeajoviikkojen ajan, sillä syötteen lämpötila vaikutti suuresti prosessin lämpötilaan. Lisäksi lämpötilan vakaana pitämiseen vaikuttivat myös useat sähkökatkot, joita koeajon aikana oli useita.

## 5. Kannattavuus ja taselaskelmat

### 5.1. Laskennan tausta

Laskentaa suoritettiin mittaus exceliin päivätasolla. Tämän lähestymistavan todettiin olevan yksinkertaisin tapa selvittää laskennassa päivittäisiä muutoksia. Mittauksia suoritettiin 4-5 päivänä viikossa ja näytteet otettiin yleensä arkipäivinä pääasiassa klo 9 aikaan. Koska laskentaa suoritettiin jokaisen päivän kohdalta, päivät, jolloin mitattua dataa ei ollut, laskettiin mittauspäivien väliin jääville päiville arvoista approksimaatiot lineaarisovittein. Käytännössä tämä tarkoittaa sitä, että jos jokin arvo oli klo 9:00 perjantaina ollut 800 ja seuraava mitattu arvo oli maanantaina klo 9:00 mittauksessa 1100, arvioitiin suureen muuttuneen lineaarisesti siten, että arvo olisi lauantaina klo 9:00 ollut 900 ja sunnuntaina klo 9:00 sitä vastoin 1000.

Kokonaisuutena laskentaan sisältyi jonkin verran virhettä (37,7 %), mutta virheen lähdettä ei ole selvillä. Tämän kaltaiset lineaariaproksimaatiot voivat kuitenkin aiheuttaa virhettä, mikäli arvojen muutokset ovat riittävän nopeita ja ne eivät ole lainkaan lineaariaproksimaation arvioimissa lukemissa. Esimerkiksi edellä olevan esimerkin osalta mikään ei estä, etteikö arvo olisi lauantaina voinut olla vaikka 2000, tiipahtaa sunnuntaiksi vaikka 500 ja nousta maanantain mittausajankohtaan arvoon 1100.

### 5.2. Laskennan lähtökohdat

Laskennan osalta oli olettamus, että hiiltä ei tule massataseen sisälle muualta, kuin influentista. Tämä oli laskennassa ankkuripiste, johon koko massataseen laskenta perustui. Laskemalla influentin mukana tullut TOC [mg/l] ja kertomalla se päivittäisen syötteen määrällä, saatiin laskettua kokonais TOC [kg/d] sisään järjestelmään. Tämän jälkeen laskemalla kaasumäärän hiili komponenteittain [kg C/d] ( $\text{CH}_4$  sekä  $\text{CO}_2$ ), saatiin hiilen poistuma kaasusta. Jäljelle jäi tuntemattomina reaktoreihin R1 ja R2 lietteeseen sedimentoitunut TOC [kg/d], kun effluentin mukana poistunut TOC [mg/l] mitattiin. Effluentin mukana poistunut TOC laskettiin [kg/d] kertomalla mitattu TOC [mg/l] päivittäisen syötteen määrällä [l/d]. Tässä kohdin tehtiin oletus, että sisään tuleva influentti ja ulos lähtevä effluentti painoivat noin 1000 kg/m<sup>3</sup>,

koska nesteistä ei ollut tiheysmittausta. Mikäli influentin ja effluentin painot poikkeavat selkeästi  $1000 \text{ kg/m}^3$ , voi tämä aiheuttaa useiden prosenttiyksikköjen heiton lopputuloksiin.

### 5.3. Laskenta vaihe vaiheelta

Ensin laskettiin mittaustapahtumien väli päivissä 5 min tarkkuudella. Tällä oli vaikutusta varsinkin lineaariaproksimaatioiden laskentaan. Jos mittausta oli suoritettu esim. iltapäivästä klo 13:40, laskettiin lineaariaproksimaatiossa arvon muutosnopeus todellisten kellonaikojen mukaan, joten muutosnopeuksia laskettaessa laskentajakson pituus vaihteli 0,8 – 1,15 päivään ollessa tyypillisimmillään noin 0,95 – 1,04 päivää. Aikavälin laskennalla oli myös merkitystä kaasun tuoton laskelmassa. Jos tiistaina kaasun tuotannon arvoksi oli merkattu klo 9:05 100 l maanantaina klo 13:05 ajankohdasta lähtien, on tuotanto luonnollisesti eri suuri, kuin jos vastaava 100 l tuotanto oli merkattu keskiviikkona klo 9:00 aikaan. Tällä laskennallisella päivän pituudella skaalattiin kaikki kaasun tuotantolaskut sekä lineaariaproksimaatiot sellaisten päivien osalta, milloin ei ollut mitattua tietoa kyseisestä suureesta.

Tämän jälkeen laskettiin kaasun tuotto päivätasolla (myös päiville, jolloin ei ollut mittaustuloksia). Kaasun komponenttikohtaista tuottolaskelmaa varten tuli tietää influentin lämpötila ja ilman paine kon-tissa (=kaasutilassa). Mittaustuloksia ei ollut näistä arvoista jokaiselta päivältä, mutta tässä tapauksessa ei käytetty lineaariaproksimaatiota, vaan lämpötilan ja paineen ajateltiin olevan sama kuin edellisenä päivänä. Kaasun tuotannon päivittäisen laskenna jälkeen  $[\text{l/d}]$ , laskettiin jokaiselle päivälle kaasukomponentteittain ( $\text{CH}_4$  sekä  $\text{CO}_2$ ) kaasun määrä normikuutioissa  $[\text{Nm}^3/\text{d}]$  sekä kaasuihin sitoutunut hiilen määrä  $[\text{kg C/d}]$ . Tätä varten tuli tietää biokaasun kaasukomponentti analyysi. Päiville, joina ei ollut kaasukomponenttimittauksia tehty, approksimoitiin lineaarisovittein arvo kahden mittauspisteen väliltä. Tässä kohdin laskentaa tehtiin oletus, että biokaasu on ideaalikaasu ja noudattaa mittaolosuhteissa suurin piirtein ideaalikaasun tilanyhtälöitä.

Samalla, kun laskettiin kaasukomponentteittain hiilen poistuma, laskettiin myös päivätasolla hiilen määrä (TOC)  $[\text{kg/d}]$  sekä COD influentista ja effluentista. Kun tiedettiin influentin syötön määrä päivätasolla, pystyttiin laskemaan päivätasolla rullaavasti hiilen säilöymä

reaktoreihin  $\Rightarrow \text{TOC\_säilöymä(R1+R2)} [\text{kg}] = \text{TOC\_influentti} [\text{kg}] - \text{hiilen\_maara\_kaasussa} [\text{kg}] - \text{TOC\_effluentti} [\text{kg}]$ . Summaamalla koko testijaksolta hiilen määrät yhteen ja mittaamalla lopuksi lietteen määrä säiliöissä (säilöymä) ja lietteen sisältämä TOC, saatiin laskennallinen ennuste hiilen säilöymälle lietteeseen sekä todellinen mitattu hiilen säilöymä lietteeseen. Vertaamalla näitä kahta arvoa keskenään, saatiin jonkinlainen massataselaskelman ”hyvyydelle” tai kattavuudelle. Mitatun ja lasketun hiilimäärän välille jäi lopulta 37,7% virhettä.

Koska se influentti joka syötettiin reaktori 1:een ei tullut luonnollisesti välittömästi ulos effluenttina järjestelmästä, piti reaktoreille R1 ja R2 laskea päivittäiset pitoisuudet viipymästä syötemäärän mukaan. Esimerkiksi jos kokonaisviipymä oli reaktorissa 2 päivää ja ensimmäisenä päivänä influentin TOC osuus oli 2000 mg/l ja seuraavana päivänä 1000 mg/l, ajateltiin tällöin reaktorissa TOC:in pitoisuuden olevan 1500 mg/l. Laskennassa oletettiin, että uusi influentti työnsi syötemäärällään aina vanhinta osuutta järjestelmässä eteenpäin. Todellisuudessa tilanne ei todennäköisesti ollut näin, mutta tämä oli paras oletamus, mitä influentin laskennallisen pitoisuuden osalta voitiin tehdä. Toinen mahdollisuus laskea tilannetta olisi ollut olettaa, että kaikki influentti sekoittuu aina täydellisesti reaktoritilassa entiseen. Todellisuudessa kuitenkin osa hiilestä säilöytyi reaktorin pohjalle ja mitatun sekä laskennallisen pitoisuuden erotus ennusti tätä säilöymän määrää.

Koko laskelman osalta, alussa säiliöiden sisältämä hiili muuttui 2 – 5 % osuudella biokaasuksi (per päivä). Kun aikaa kului, järjestelmä pysyi ensin muuttamaan reaktoreiden hiilestä 5 – 10 % (per päivä) biokaasuksi ja lopulta ajoittain 10 – 15 % (per päivä) reaktoreiden kaikesta hiilestä biokaasuksi. Laskennallisesti näytti siltä, että järjestelmä toimi silloin hyvin, kun bakteereilla oli runsaasti ylimääräistä syötävää. Tällöin säilöymä oli positiivinen, joten reaktorien vedessä on hiiltä ollut enemmän, kuin bakteerit ovat ennättäneet käyttää. Kun säilöymä kääntyi pidemmäksi aikaa negatiiviseksi tai meni hyvin pieneksi, tipahhti yleensä tällöin kaasun tuotto koko reaktorin tasolla. Tämä tarkoitti sitä, että mikrobit alkoivat käyttää hiiliyhdisteitä sedimentistä, mutta sedimentin osuus ei luonnollisesti sekoittunut koko reaktorin alueelle, joten kaasuntuotto romahti. Mekaniikaltaan tätä voisi verrata poltto-prosessien jäännöshappeen, jota täytyy olla ylimäärin, jotta palaminen on kunnollista. Tässä tilanteessa hiiliyhdisteitä tuli olla sekoittuneina koko reaktoritilavuuteen riittävästi, jotta kaasun tuotto oli kunnollista ja moinen tilanne sai reaktoreihin sedimentoitumaan osan yhdisteistä, joita oli ylimäärin reaktoreihin sekoittuneesta influentista.



COD:n osuutta mitattiin päivätasolla influentissa, effluentissa, reaktorissa R1 sekä reaktorissa R2. COD:n sisääntulo sekä uloslähtevän pitoisuuden [mg/l] voitiin syötteen määrän kautta laskea COD:n säilöytyvä määrä [kg/d]. COD:n poistuma kaasun kautta voitiin vain arvioida suhteuttamalla laskettuja TOC:n arvoja päivätasolla COD:sta laskettuihin vastaaviin arvoihin. COD:n osalta ei voitu samalla tavalla kuin TOC:n kohdalla arvioida tarkasti kaasun mukana poistunutta COD:n määrää. COD:n osalta ei ollut mahdollista myöskään tehdä samanlaista tarkkaa laskelmaa kuin TOC:n osalta tai verrata sitä mitattuihin arvoihin. TOC:n ja COD:n keskinäiset arvot heittelivät hieman – yleensä COD:n suhteellinen reduktion määrä oli jokusen prosentin suurempi kuin TOC:n, mutta tuloksissa ilmeni jonkin verran vaihtelua ja toisinaan tilanne kääntyi päinvastoin. Tästä syystä ei ollut mahdollista tehdä mitään varsinaista sääntöä, jolla olisi voinut arvioida systemaattisesti COD:n reduktion kaasun poistuman kautta.

Aivan lopuksi laskettiin tunnuslukuja COD ja TOC reduktioille (perustuvat puhtaisiin mittauksiin) sekä tunnusarvoja viipymälle, COD:n arvo/m<sup>3</sup> reaktoritilaa, sekä Nm<sup>3</sup> CH<sub>4</sub> /kg COD.

## 5.4. Laskennan virheet

Laskennan virhe 37,7 % oli negatiivisen kertymän virhe. Tämä tarkoittaa sitä, että laskenta näytti suurempaa jäännöskertymää, mitä jäännöshiili lopulta sedimentissä oli. Tämä voi tarkoittaa sitä, että parhaimmillaan kaasuntuotto voi olla absoluuttisesti jopa 37,7 % enemmän kuin laskettu arvo. Todennäköisempää kuitenkin on, että kaasuntuotto on suhteellisesti keskimäärin reilun kolmanneksen suurempi, kuin laskettu arvo.

Virhettä laskennassa voi aiheuttaa usea seikka, joita jo aiemmin tässä dokumentissa on mainittu. Taustalla voi olla väärä oletus biokaasun noudattamisesta ideaalikaasun tilanyhtälöitä tai virheolettamus liuoksen tiheydestä. Virheen voi myös aiheuttaa lineaariaproksimaatioiden käyttö mittausten välillä. Tällöin muutokset arvoissa muuttuvat nopeammin kuin mitä mittausvälillä keskimäärin voisi olettaa. Tämän kaltaisen ongelman voi tuoda myös periodinen virhe, jolloin esim. kelonaika vaikuttaa mitattuun arvoon. Mittaukset oli tehty pääosin klo 9 kieppeillä ja järjestelmässä oltiin käytetty tasoitusallasta, joten periodisen virheen todennäköisyys on varsin pieni. Kokonaisuuteen voi

vaikuttaa myös mittausten edustavuus. Jos järjestelmässä on voimakkaita heilahduksia, jotka eivät näy päivittäisenä mittausajankohtana, voi tällaisista tilanteista kumuloitua merkittävästi virhettä. Tätäkään tilannetta ei voi kuitenkaan pitää kovin todennäköisenä, koska järjestelmässä oli tasoitusallas pienentämään juuri tämänkaltaisten riskien todennäköisyyttä.

Viimeisenä virheen lähteenä on vielä puhdas laskuvirhe jonkin kentän osalta. Vaikka laskenta on tarkastettu useaan kertaan, ei laskuvirhettä ole löytynyt. Tästä syystä pidetään todennäköisenä, että virheen lähde on kombinaatio mahdollisia pieniä lasku/ajatus virheitä sekä jonkin tyyppisiä virheitä laskennan lähtöolettamuksissa. Luultavasti virheet ovat pieniä, jotka yhdessä kumuloivat kohtalaisen suuren virheen.

## 6. Yhteenveto hankkeen tuloksista

METVI-hankkeessa selvitettiin Savon Sellun lauhdeveden ja Stora Enson kierrätyskuitulaitoksen jäteveden (RCF-sameasuodosjäteveden) sekä kuorimon jäteveden metaanintuottopotentiaalia UASB-teknologiaa käyttäen. UASB-teknologia (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor*) mahdollistaa samanaikaisesti biokaasun tuottamisen jätevesien sisältämistä orgaanisista yhdisteistä parantaen merkittävästi jätevesien käsittelyn energiatehokkuutta. Käytännössä UASB-teknologia toimii esikäsittelynä jätevesille ennen biologista lammikkoa tai muuta jätevesien käsittelylaitosta. Esikäsittelymenetelmien yhdistämisestä UASB-reaktoriin on se merkittävä etu, että samanaikaisesti laitteistolla saadaan tuotettua metaania (biokaasua) jäteveden sisältämien vaikeasti hajoavien orgaanisten yhdisteiden hajotessa anaerobisissa olosuhteissa mikrobiologisesti. Orgaanisen kuormituksen leikkaaminen UASB-teknologian avulla vähentää jätevesien käsittelyssä muodostuvan lietteen määrää vähentäen samalla myös lietteen jälkikäsittelyn tarvetta. Lisäksi jätevesien esikäsittely yhdistettynä UASB-teknologiaan vähentää merkittävästi kemikaali- ja energiakulutusta varsinaisella jätevedenpuhdistamolla. Näillä tekijöillä on mahdollista saavuttaa merkittäviä kustannussäästöjä jätevesien ja lietteiden käsittelyyn, sekä parantaa huomattavasti prosessin energiahyötysuhdetta.

Savon Sellun lauhdeveden osalta ei saavutettu optimaalisia tuloksia biokaasun tuottamisen näkökulmasta. Kuuma, hapan ja hyvin rikkipitoinen lauhdevesi tarvitsisi esikäsittelynä vähintään rikin poiston ja mahdollisesti myös muiden puuperäisten komponenttien käsittelyn pienemmiksi partikkeleiksi. Vesi sisältää paljon etikkahappoa ja pilotoinnissa ei mikrobiologia pystynyt sitä suuressa pitoisuudessa hyödyntämään. Rikki aiheuttaa metaanintuottajille inhibitiota. Laboratoriomittakaavassa prosessi saatiin mikrobiologisesti toimimaan, metaanintuottavuuden ollessa keskimääräisesti tasolla  $0,057 \text{ Nm}^3 \text{ CH}_4 / \text{kg COD}$ , ja kaasunmuodostumisen tehokkuuden ollessa 16 %.

Vastaavasti tehdaspilotoinnissa ongelmaksi muodostui veden saatavuus ja talviset olosuhteet sekä laitteiston tekniset heikkoudet. Tehdaspilotoinnissa hiiltä poistui biokaasuna vain 2,1 % ja 44 % sedimentoitui lietteeksi ja loput menivät reaktorista läpi. Lisäksi Sellun pilotoinnissa lauhdevesi neutraloitiin tulovirtaamaan lipeällä ja tassaustallasta ei ollut puskuroimassa veden saatavuutta. pH:n mittausta oli tulovirtaamassa, jonka mukaan annostelupumppu annosteli asetusar-

von mukaisen NaOH:n määrän. Tämä aiheutti aika ajoin liika syöttöä lipeään ja pH:n nousua reaktorissa, joka puolestaan on voinut aiheuttaa lisäsaostumista. Syötettävän veden oikeanlainen esikäsittely korostuu mikrobiologisten prosessien hallittavuudessa. Mikäli pH:n säätö tarvitsee tehdä, tulee se tehdä tasausaltaassa ennakoivasti.

Stora Enson RCF-sameasuodoksen metaanintuottopotentiaali oli korkea luokkaa,  $0,25 - 0,3 \text{ Nm}^3 \text{ CH}_4/\text{kg COD}$ . Käytännössä tämä tarkoittaa että 5 kg:sta COD:ia saadaan tuotettua yksi kuutiometri metaania. Vastaavasti lietettä syntyy  $1,2 \text{ kg/kg COD}$ . RCF-sameasuodos toimii mikrobiologisesti sellaisenaan ilman esikäsittelyä, kun riittävä hivenainetasapaino on varmistettu. Vastaavasti kuorimon jätevesi sisältää paljon vaikeasti hajoavia puuperäisiä komponentteja (terpeenit, rasva- ja hartsihapot sekä vastaavat komponentit), mikä vaatii erillisen esikäsittelyn ennen mikrobiologista käsittelyä. Metvi-hankkeen raameissa pystyttiin todentamaan vain RCF-sameasuodoksen mikrobiologinen toimivuus ja hajoavuus UASB-teknologialla. Kuorimonjäteveden kohdalla tarvitaan vielä jatkotutkimuksin selvittää tarvittava esikäsittelymenetelmä jäteveden komponenttien hajoamisen varmistamiseksi ja biokaasun tuoton optimoimiseksi. Tehtaan kannalta olisi kustannustehokkainta käsitellä mahdollisimman monta eri jätevesijatetta UASB-teknologialla.

Biokaasun tuottaminen metsäteollisuuden jätevesistä on nykyteknologioilla vielä taloudellisesti haastavaa ja edellyttää ko. prosessien tuottavuuden merkittävää tehostamista ennen niiden teollista hyödyntämistä. Biokaasuteknologian hyödyntämiseksi laajemmassa mittakaavassa metsäteollisuudessa tarvitaan lisätutkimusta toisaalta biokaasun tuoton lisäämisen osalta sekä toisaalta prosessin hallittavuuden edelleen kehittämiseksi. Myös erilaiset esikäsittelytekniikat tiettyjen vaikeasti hajoavien jätevesikomponenttien hajottamiseksi ja hyödyntämiseksi biokaasun tuotannossa tulee ottaa mukaan tutkimukseen.

Anaerobiteknologian käyttöönotto metsäteollisuudessa vähentäisi nykyisin käytössä olevien jätevedenpuhdistamojen energiankulutusta ja kemikaalien tarvetta sekä mahdollistaisi bioenergian tuottamisen jätevesistä. Nämä muutokset lisäisivät merkittävästi sellu- ja paperiteollisuuden jätevesien käsittelyn energia- ja kustannustehokkuutta sekä vähentäisivät merkittävästi vesistöihin ja ilmakehään kohdistuvia ympäristövaikutuksia. Tulevaisuuden tutkimuksen tarpeita on tehostaa sellu- ja paperitehtaiden haastavien jätevesijakeiden käsittelyprosessia siten, että jäteveden sisältämää orgaanista kuormitusta saataisiin vä-

hennettyä entistä kustannustehokkaammin ja samalla parantaen prosessin energiahyötysuhdetta merkittävästi. Haastavia jätevesijakeita ovat esimerkiksi kuorimon jätevesi ja erilaiset lauhdevedet. Kyseiset vedet sisältävät paljon ligniinipohjaisia ja muita puuperäisiä komponentteja, kuten terpeenit, hartsihapot jne. Kuorimolla syntyvä jätevesi sisältää runsaasti kuoresta liuenneita väri- ja uuteaineita. Kuitujen irrotessa toisistaan myös puun sisältämiä ravinteita vapautuu veteen.

## 7. Lähdeluettelo

- Abbasi, T. a. (8. 11 2011). Formation and impact of granules in fostering clean energy production and wastewater treatment in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors.
- Ang, H. C. (2012). The performance enhancements of upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors for domestic sludge treatment.
- Ang, H. C. (8. 8 2012). The performance enhancements of upflow anarobic sludge blanket (UASB) reactors for domestic sludge treatment – A State-of-the-art review. Noudettu osoitteesta WaterResearch 46:2012.: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135412002400>
- Antikainen, E. H. (2014). Metli-hankkeen loppuraportti. Noudettu osoitteesta <http://portal.savonia.fi/amk/sites/default/files/pdf/ajan-kohtaista/Metli%20loppuraportti.pdf>
- Beddow, V. (2010). Up Flow – Anaerobic Sludge Blanket Reactor (UASB).
- Christensson, M. (10 2017). Microbial processes, Nitrogen and phosphorus conversions.
- Gonzalez JS, R. A. (1998). Influence of organic volumetric loading rate, nutrient balance and alkalinity: COD ratio the anaerobic sludge granulation of an UASB reactor treating sugar cane molasses. International Journal of Biodeterioration and Biodegradation.
- Kylmänen, M. a. (2005). Biokaasuteknologia Raaka-aineet, prosessintoi ja lopputuotteiden hyödyntäminen. Hämeenlinna: Suomen Biokaasuyhdistys ry.
- Lohiniva, E. M. (2001). Lietteiden käsittely – Uudet ja käytössä olevat tekniikat. Noudettu osoitteesta <http://www.vtt.fi/inf/pdf/tiedotteet/2001/T2081.pdf>
- Metli-hanke. (09. 01 2014). Metli - Palveluliiketoimintaa metsäteollisuuden lietteistä. Kuopio: Savonia-amk oy. Noudettu osoitteesta Loppuraportti: [http://portal.savonia.fi/amk/sites/default/files/pdf/tki\\_ja\\_palvelut/julkaisut/metliraportti.pdf](http://portal.savonia.fi/amk/sites/default/files/pdf/tki_ja_palvelut/julkaisut/metliraportti.pdf)
- Metsäteollisuus.fi. (ei pvm). Metsäteollisuus.fi.
- Pakarinen, T. (2011). Jätevedenpuhdistamon toiminta. Helsinki: Stora Enso Oyj.
- Singh RP, K. S. (1999). Nutrient requirement for UASB process: a review. Biochemical Engineering Journal, 3:35-54.
- Storaenso. (2018). Noudettu osoitteesta <http://www.storaenso.com/lang/finland/stora-enso-in-brief-site>
- Wang, J. L. (2009). A novel sulfate reduction, autotrophic denitrifica-

tion, nitrification integrated (SANI) process for saline wastewater treatment.

Yu HQ, T. J. (2001). The roles of calcium in sludge granulation during UASB reactor start-up. *Water Research*, 35 (4); 1052-60.

Yuan, Y. C. (24. 10 2013). Fine-tuning key parameters of an integrated reactor system for the simultaneous removal of COD, sulfate and ammonium and elemental sulfur reclamation.

**Liite 1.** COD-pitoisuudet (viikko keskiarvo) ja reduktiot Stora Enson tehdaspilotoinnin ajalta.

COD mg O <sub>2</sub> /l					
Koeviikko	Influentti	Reaktori 1	Reaktori 2	Effluentti	RED-%
2	2592	1958	2102	1930	25.56
3	2821	2050	1811	1751	37.91
4	2568	2010	1692	1725	32.83
5	2572	1688	1317	1237	51.91
6	2631	1302	1060	986	62.52
7	2541	1647	1189	1172	53.88
8	2528	1720	1313	1264	50.00
9	3014	1879	0	1806	40.07
10	2945	2341	2357	2395	18.70
11	3996	3032	2756	2936	26.53
12	3246	2792	2689	2669	17.77
13	2869	2288	2076	2117	26.20
14	2509	1446	1229	1182	52.88
15	2638	1592	891	868	67.09
16	3174	1894	1480	1464	53.88
17	2948	1346	1038	1022	65.34
18	2799	1757	1467	1434	48.76
19	3138	2471	2162	2119	32.49
20	3002	2168	1897	1854	38.26
21	3020	2271	2024	2041	32.42
22	3046	1789	1433	1393	54.26
23	3029	1963	1574	1552	48.78
24	3217	2243	1839	1825	43.25
25	2672	2081	1891	1924	27.97
26	2642	1743	1508	1493	43.47
27	3220	1407	1057	1077	66.54
28	3040	1924	1382	1381	54.56
29	2505	1616	1186	1224	51.15
30	2761	1802	1329	1347	51.23
31	2716	1699	1195	1224	54.94
32	2212	866	524	509	77.01
33	1575	742	421	433	72.52
34	2255	1114	710	704	68.79
35	2667	1360	844	861	67.73
36	3268	1681	1132	1145	64.96
37	3311	1102	749	748	77.42



**Liite 2.** TOC pitoisuudet (viikko keskiarvo) ja reduktiot Stora Enson tehdaspilotoinnin ajalta.

Koeviikko	TOC, mg/l				
	Influentti	Reaktori 1	Reaktori 2	Effluentti	RED-%
1	806	826	416	497	38.29
2	1006	878	746	621	38.33
3	1056	1019	912	777	26.44
4	1076	873	721	783	27.28
5	1150	777	923	468	59.27
6	1216	667	660	367	69.80
7	1423	731	559	424	70.22
8	1154	714	493	609	47.21
9	1336	919	0	912	31.73
10	1129	1102	931	943	16.48
11	1760	1290	1153	1106	37.18
12	1286	1109	1062	1065	17.20
13	1167	877	828	821	29.65
14	1057	571	470	484	54.24
15	1040	832	354	354	65.94
16	1273	1053	659	662	47.94
17	1272	752	435	440	65.39
18	1562	925	805	756	51.61
19	1381	1180	1055	1050	24.02
20	1351	1004	890	846	37.35
21	1357	1036	929	924	31.93
22	1712	987	781	694	59.47
23	1391	925	856	720	48.24
24	1624	1042	919	851	47.62
25	1276	1054	1006	968	24.13
26	1365	865	729	678	50.33
27	1502	857	676	489	67.46
28	1436	886	664	635	55.80
29	1257	851	654	643	48.82
30	1567	1013	838	826	47.27
31	1324	909	724	716	45.97
32	1224	483	315	276	77.49
33	828	374	197	194	76.64
34	1134	565	372	350	69.11
35	1419	815	446	503	64.55
36	1591	873	495	496	66.81
37	1837	992	396	407	77.82

**Liite 3.** Kokonaisfosfori ja ammoniumtyppi tulokset Stora Enson tehdaspilotoinnin ajalta koeviikosta 4 eteenpäin.

Koe viikko	Kokonaisfosfori, mg/l			Ammoniumtyppi, mg/l		
	Influentti	Reaktori 1	Reaktori 2	Influentti	Reaktori 1	Reaktori 2
4	2,60	9,75	11,40	12,2	33,5	43,0
5	3,16	4,10	8,80	13,8	18,5	41,5
6	3,16	3,75	6,05	12,6	21,5	22,5
7	2,80	4,60	2,40	13,0	17,5	17,0
8	2,56	1,70	1,68	13,6	19,5	16,0
9	2,74	2,05	0,00	11,0	19,0	0,0
10	2,54	2,38	2,18	13,0	25,5	22,5
11	3,70	2,45	2,65	18,8	23,0	24,5
12	1,86	2,48	2,30	7,6	22,0	25,5
13	2,38	2,33	2,28	13,4	21,0	24,5
14	1,72	5,80	1,70	8,0	45,8	18,5
15	2,16	18,30	2,45	15,4	114,0	24,5
16	2,46	5,20	2,70	12,4	38,5	21,8
17	2,00	14,75	2,35	16,8	136,5	22,5
18	2,60	2,30	1,95	19,0	19,0	19,5
19	2,12	3,25	3,55	15,6	33,0	36,8
20	2,66	2,35	2,18	12,8	24,0	24,3
21	3,18	3,05	3,38	17,8	29,3	22,5
22	3,44	2,33	2,03	14,2	20,8	17,0
23	3,02	2,70	2,58	21,0	24,8	22,5
24	2,74	2,98	2,83	16,8	22,8	18,8
25	2,92	2,73	2,85	18,2	20,0	19,0
26	3,80	3,48	3,10	20,0	26,5	24,8
27	6,18	4,15	3,75	33,6	26,3	23,3
28	5,88	4,65	4,35	29,0	21,5	19,5
29	5,63	5,28	5,30	0,0	0,0	0,0
30	4,25	4,78	5,30	20,0	26,3	29,5
31	3,58	3,30	3,00	18,8	16,3	13,5
32	3,78	3,15	2,78	18,3	14,8	13,5
33	2,40	2,18	2,28	12,0	9,8	10,8
34	3,09	2,44	2,18	11,8	13,6	10,4
35	3,70	3,10	3,19	18,4	23,6	19,2
36	4,11	3,82	3,61	24,4	33,0	25,0
37	4,55	14,80	3,99	28,0	91,2	21,8



# SAVONIA

## METSÄTEOLLISUUDEN JÄTEVESIEN ENERGIATEHOKAS ESIKÄSITTELY

LOPPURAPORTTI

**METVI-hankkeen tavoitteena** oli tehostaa ja tiivistää sellu- ja paperitehtaiden jätevesien käsittelyprosessia. Hanke on saanut rahoituksesta 60 % Pohjois-Savon liitosta ja loput yritys rahoitusosuuksina. Yritysrahoittajina ovat metsäteollisuuden tehtaat sekä jätevesien käsittelyn teknologiset toimijat. Hankkeen toimintakautena oli 1.7.2015–31.12.2017. Metvi-hanke on Savonia-ammattikorkeakoulun ympäristötekniikan osaston toteuttama ja koordinoima hanke, joka on toteutettu yhteistyössä Varkauden kampuksen energiatekniikan yksikön kanssa.

**Jätevesiprosessin toimintaa** tehostettiin esikäsittelemällä prosessiin tulevaa vettä anaerobisella reaktorilla. Samalla pystyttiin parantamaan energiahyötysuhdetta. Kyseessä on monivaiheinen integroitu laitteisto (UASB-teknologia: Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor), joka mahdollistaa yhtäaikaaisesti orgaanisen aineen hajoamisen sekä typen ja rikin yhdisteiden poistamisen. Orgaaninen aines hajoaa mikrobiologisesti biokaasuksi.

**Orgaanisen kuormituksen** leikkaaminen UASB-teknologian avulla vähentää myös lähtökohtaisesti jätevesiprosessista muodostuvan lietteen syntymääriä. Tällöin lietteen jälkikäsitteilyn tarve vähenee. Metsäteollisuuden jätevedet sisältävät paljon rikkiä, mikä on peräisin massan valmistuksesta. UASB-teknologia mahdollistaa rikin yhdisteiden muuntamisen muodosta toiseen ja edelleen niiden jatkojalostamisen.

**Metvi-hankkeen selvityksen** myötä saatiin kokonaiskuva, kuinka paljon energiaa voidaan tuottaa puhdistamon omaan käyttöön, kun samalla saavutetaan säästöjä selkeytyskemikaalien käytössä ja tehostettiin jätevesien käsittelyn kustannustehokkuutta. Parhaimmillaan tämä teknologia mahdollistaa suurempien vesimäärien käsittelyn nykymittakaavan jäteveden puhdistamoilla, esikäsitteilyn vähentäessä orgaanista ainetta jätevedestä.



**Euroopan unioni**  
Euroopan aluekehitysrahasto

**Vipuvoimaa**  
**EU:lta**  
2014–2020

Pohjois-Savon liitto tukee  
**maakunnan**  
**menestystä**

